



Instituto Politécnico de Tomar

**Escola Superior de Tecnologia de Tomar**

**Magda Silva Alves**

# **Controlo de Qualidade do Gesso – Produto do Processo de Dessulfuração dos Gases de Combustão na Central Termoelétrica do Pego**

Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutora Isabel Nogueira – Instituto Politécnico de Tomar  
Engenheiro Felicíssimo Matos – Central Termoelétrica do Pego

Relatório de Estágio apresentado ao  
Instituto Politécnico de Tomar para  
cumprimento dos requisitos necessários  
à obtenção do grau de Mestre em  
Tecnologia Química

## RESUMO

O gesso é hoje em dia um material utilizado na indústria de cimento e como material de construção, nomeadamente no fabrico do gesso cartonado conhecido como "Pladur". A Central Termoelétrica do Pego produz gesso, como subproduto da produção de energia elétrica, a partir da dessulfuração dos gases de combustão. Para que a comercialização deste material seja possível, é necessário que cumpra com alguns critérios de qualidade, tais como humidade, pH, pureza, teor de cloretos, carbonatos, sulfitos, magnésio e sódio.

Este Relatório de Estágio, está inserido no Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química, e foi realizado no Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego (LQCTP). O âmbito deste Trabalho de Estágio insere-se no Controlo de Qualidade do Gesso produzido pelo Processo de Dessulfuração dos Gases de Combustão na Central Termoelétrica do Pego.

No LQCTP alguns dos parâmetros de qualidade acima referidos já eram controlados, no entanto outros ainda não, sendo que, o principal objetivo neste Estágio foi o estudo para implementação dos métodos de ensaio relativos aos critérios de qualidade que ainda não eram determinados no LQCTP, como o pH, os óxidos de magnésio (MgO) e os óxidos de sódio (Na<sub>2</sub>O) no gesso.

Na determinação do pH, o método é simples e direto, sendo apenas necessário a dissolução e filtração da amostra, enquanto que na determinação do teor de magnésio e de sódio os processos são mais complexos, pois é utilizada a técnica da espectrofotometria de absorção atómica e necessário tratamento de resultados.

**Palavras-chave:** Central Termoelétrica do Pego, Dessulfuração, Gesso, Controlo de Qualidade, pH, Magnésio e Sódio.



## ABSTRACT

Today gypsum is widely used in the cement industry and in particular as building material for the manufacture of plasterboard known as "Pladur". Pego's Thermoelectric Power Plant produces gypsum as a by-product of the production of electricity from the desulphurization of flue gases. In order to commercialise this material, some quality criteria such as moisture, pH, purity and the chloride, carbonate, sulphite, magnesium and sodium contents must be met.

This Internship Report is part of the Final Project of the Master's Degree in Chemical Technology and has been carried out in the LQCTP (Chemical Laboratory at Pego's Thermoelectric Power Plant). This internship project forms part of the process for controlling the quality of the gypsum produced through the desulphurization of flue gases at Pego's Thermoelectric Power Plant.

At LQCTP some quality parameters were already controlled as routine practices, but others didn't. This project aimed, therefore, to study the implementation of test procedures to assess quality parameters that were not being controlled at LQCTP such as the content of pH, magnesium oxides (MgO) and sodium oxides (Na<sub>2</sub>O) in gypsum.

The procedure to determine the pH is simple and direct, only requiring the dissolution and filtration of the sample, while for the determination of magnesium and sodium more complex procedures are needed, such as atomic absorption spectrophotometry and treatment of results.

**Keywords:** Pego's Thermoelectric Power Plant, Desulphurization, Gypsum, Quality Control, pH, Magnesium and Sodium



## AGRADECIMENTOS

Para que a realização deste trabalho fosse possível foi necessária a colaboração daqueles a que agora me refiro e aos quais expresso os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer à instituição que me acolheu, a Central Termoeleétrica do Pego – Pegop, SA, a todos os seus trabalhadores e em particular ao Engenheiro Felicíssimo Matos por me ter dado a oportunidade de contacto com o mundo industrial, pela sua disponibilidade e informação prestada. À Engenheira Carla Sousa pela informação e esclarecimentos prestados. Às analistas do Laboratório Químico, Maria João Ribeiro, Vera Oliveira e Maria João Cordeiro, pelos conselhos e conhecimentos transmitidos e por toda a ajuda na recolha de dados.

De seguida, e não menos importante, agradecer à responsável pela condução pedagógica e profissional deste estágio, a Doutora Isabel Nogueira, pela disponibilidade demonstrada em me orientar, pelos conselhos e conhecimentos prestados para a elaboração do relatório de estágio.

Quero também agradecer a todos os docentes e colegas de curso que me acompanharam e me transmitiram os seus conhecimentos ao longo do mestrado em Tecnologia Química.

E por fim, aos amigos de longa data que sempre me apoiaram e com os quais sei que posso contar, e a toda a minha família, em especial, Mãe e Irmã por serem as pessoas que me apoiam incondicionalmente ao longo de todas as etapas da minha vida, um enorme obrigada.



## Índice

RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	III
AGRADECIMENTOS .....	V
Índice de Figuras .....	XI
Índice de Tabelas .....	XIII
Lista de Abreviaturas e Siglas .....	XVII
Introdução .....	1
1. Fundamentação .....	3
1.1. A Empresa .....	3
1.2. Funcionamento da Central Termoelétrica do Pego .....	4
1.3. O projeto de redução de emissões .....	7
1.3.1. Dessulfuração – Redução do teor em Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> ).....	9
1.3.2. Desnitrificação – Redução do teor em óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> ) .....	12
1.3.3. Redução de partículas .....	13
1.4. Laboratório Químico .....	14
1.5. O Gesso .....	15
1.5.1. Parâmetros de Qualidade do Gesso .....	15
1.5.2 Parâmetros de controlo da instalação de dessulfuração .....	16
1.6. Controlo estatístico .....	20
1.6.1. Média e Desvio Padrão.....	20
1.6.2. Outliers .....	20
1.6.3. ANOVA de fator único de réplicas.....	21
1.7. Validação de métodos internos de ensaio .....	22
1.7.1. Avaliação Indireta.....	23

VII



1.7.1.1. Especificidade/seletividade.....	23
1.7.1.2. Quantificação .....	23
1.7.1.3. Precisão .....	30
1.7.1.4. Exatidão.....	31
1.7.1.5. Robustez.....	32
1.7.2. Avaliação direta.....	32
1.7.2.1. Materiais de Referência Certificados (MRC) .....	32
1.7.2.2. Ensaios Interlaboratoriais .....	32
1.7.2.3. Testes Comparativos .....	32
2. Parte Experimental .....	33
2.1. Determinação da densidade da pasta de calcário .....	33
2.2. Determinação da densidade, pH e condutividade da pasta aquosa de gesso.....	34
2.2.1. Determinação da densidade .....	34
2.2.2. Determinação do pH .....	34
2.2.3. Determinação da condutividade .....	34
2.3. Determinação da condutividade da água de lavagem do gesso.....	34
2.4. Determinação dos Parâmetros de Qualidade do Gesso .....	34
2.4.1. Determinação da Humidade .....	34
2.4.2. Determinação do Grau de Pureza .....	35
2.4.3. Determinação do Teor de Cloretos .....	36
2.4.4. Determinação do Teor de Carbonatos .....	36
2.4.5. Determinação do Teor de Sulfitos.....	37
2.4.6. Determinação do pH .....	38
2.4.7. Determinação do Teor de Magnésio e do Teor de Sódio .....	38
2.4.7.1. Determinação do Teor de Magnésio.....	41

2.4.7.2. Determinação do Teor de Sódio .....	42
3. Resultados e Discussão.....	45
3.1. Densidade da Pasta de Calcário .....	45
3.2. Densidade, pH e condutividade da pasta aquosa de gesso .....	46
3.3. Condutividade da água de lavagem do gesso .....	47
3.4. Parâmetros de Qualidade do Gesso.....	48
3.4.1. Humidade do gesso.....	48
3.4.2. Pureza do gesso.....	49
3.4.3. Cloretos no gesso .....	51
3.4.4. Carbonatos no gesso .....	52
3.4.5. Sulfitos no gesso.....	53
3.4.6. O pH do gesso.....	54
3.4.7. Teor de magnésio e sódio no gesso .....	57
3.4.7.1. Curva de calibração do Magnésio .....	58
3.4.7.2. Curva de calibração do Sódio .....	62
3.4.7.3. Preparação de amostras .....	65
3.4.7.4. Quantificação do teor de magnésio .....	66
3.4.7.5. Quantificação do teor de sódio .....	68
4. Considerações Finais .....	71
5. Bibliografia/Webgrafia.....	73
ANEXOS .....	75
Anexo 1: Determinação da densidade da pasta de calcário .....	75
Anexo 2: Determinação da densidade, do pH e da condutividade da pasta aquosa de gesso....	77
Anexo 3: Determinação da Humidade do Gesso .....	83
Anexo 4: Determinação da pureza do gesso.....	85

Anexo 5: Determinação do teor de cloretos no gesso .....	87
Anexo 6: Determinação do teor de carbonatos no gesso .....	91
Anexo 7: Determinação do teor de sulfitos no gesso .....	95
Anexo 8: Determinação do pH do gesso .....	99
Anexo 9: Preparação das amostras – solução A2 e solução A3 .....	101
Anexo 10: Determinação do teor de magnésio no gesso .....	103
Anexo 11: Determinação do teor de sódio no gesso .....	107
Anexo 12: Instruções de manuseamento do Espectrofotómetro de Absorção Atómica .....	111
Anexo 13: Resultados da densidade da pasta de calcário .....	117
Anexo 14: Resultados das análises feitas às amostras do absorvedor 1 .....	119
Anexo 15: Resultados das análises feitas às amostras do absorvedor 2 .....	121
Anexo 16: Resultados das análises feitas às amostras de gesso.....	121
Anexo 17: Densidade relativa da água.....	123
Anexo 18: Dixon's Q .....	127
Anexo 19: Tabela F de Snedecor / Fisher .....	129

## Índice de Figuras

Figura 1: Esquema representativo da produção de energia a partir do carvão .....	4
Figura 2: Chegada do carvão à Central e parte do parque de carvão .....	5
Figura 3: Quadro resumo com dados relativos ao Projeto de Redução de Emissões .....	8
Figura 4: Esquema ilustrativo do processo de dessulfuração dos gases de combustão ....	10
Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de desnitrificação dos gases de combustão ...	13
Figura 6: Esquema da Espectrofotometria de Absorção Atómica .....	40
Figura 7: Espectrofotómetro de Absorção Atómica .....	41
Figura 8: Curva de calibração linear do Magnésio .....	59
Figura 9: Curva de calibração não linear do Magnésio .....	60
Figura 10: Curva de calibração linear do Sódio .....	63
Figura 11: Curva de calibração não linear do Sódio .....	63



## Índice de Tabelas

Tabela 1: Valores limites máximos de emissão na chaminé na Central e por Grupo .....	8
Tabela 2: Valores de emissões no final da implementação do Projeto de Redução de Emissões .....	9
Tabela 3: Quantidades anuais de reagentes gastos e de gesso produzido com a FGD .....	11
Tabela 4: Parâmetros e, respetivos, critérios de qualidade do gesso .....	16
Tabela 5: Fases do processo e local de recolha das amostras, parâmetros a analisar e seus valores de referência, e a frequência com que são analisados .....	17
Tabela 6: Construção da tabela ANOVA .....	21
Tabela 7: Quadro típico do teste de homogeneidade de variâncias .....	25
Tabela 8: Valores da concentração dos padrões de Magnésio e respetivo volume da solução C a usar na sua preparação .....	41
Tabela 9: Valores da concentração dos padrões de Sódio e respetivos volumes a usar da solução C na sua preparação .....	42
Tabela 10: Dados para o cálculo da densidade de uma amostra de pasta de calcário .....	45
Tabela 11: Valores médios mensais da densidade da pasta de calcário no moinho 1 e 2 .....	46
Tabela 12: Valores médios mensais de pH, condutividade e densidade da pasta aquosa de gesso dos dois absorvedores .....	47
Tabela 13: Valores médios mensais da condutividade da água de lavagem do gesso dos dois absorvedores .....	48
Tabela 14: Dados para o cálculo da humidade do gesso .....	48
Tabela 15: Valores médios mensais da humidade do gesso .....	49

Tabela 16: Dados para o cálculo do grau de cristalização da água e do grau de pureza do gesso .....	50
Tabela 17: Valores médios mensais do grau de pureza do gesso dos dois grupos .....	50
Tabela 18: Dados para o cálculo do teor de cloretos no gesso .....	51
Tabela 19: Valores médios mensais do teor de cloretos do gesso dos dois grupos .....	51
Tabela 20: Dados para o cálculo do teor de carbonatos no gesso .....	52
Tabela 21: Valores médios mensais do teor de carbonatos no gesso dos dois grupos .....	52
Tabela 22: Dados para o cálculo do teor de sulfitos no gesso .....	53
Tabela 23: Valores médios mensais do teor de sulfitos no gesso dos dois grupos .....	53
Tabela 24: Valores de pH obtidos nos diversos métodos de preparação da amostra de gesso .....	54
Tabela 25: Valores de pH obtidos com o uso de água desmineralizada ou com água pura .....	55
Tabela 26: Dados para o cálculo do desvio padrão na determinação do valor de pH do gesso .....	56
Tabela 27: Valores das leituras efetuadas aos diferentes padrões de calibração do Magnésio .....	58
Tabela 28: Dados para o cálculo do desvio padrão residual da curva linear e da não linear do Magnésio .....	60
Tabela 29: Folha de cálculo ‘Microsoft Excel’ para cálculos dos limites de quantificação e de deteção do Magnésio .....	61
Tabela 30: Valores das leituras efetuadas aos diferentes padrões de calibração do Sódio .....	62

Tabela 31: Dados para o cálculo do desvio padrão residual da curva linear e da não linear do Sódio .....	64
Tabela 32: Folha de cálculo ‘Microsoft Excel’ para cálculos dos limites de quantificação e de deteção do Sódio .....	65
Tabela 33: Valores de Concentração e Percentagem de Magnésio e Sódio obtidos pelas duas formas de preparação da amostra .....	66
Tabela 34: Valores de concentração e percentagem do Magnésio e dados para o cálculo do respetivo desvio padrão .....	67
Tabela 35: Valores de concentração e percentagem do Sódio .....	68
Tabela 36: Valores de concentração e percentagem do Sódio e dados para o cálculo do respetivo desvio padrão .....	69





## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

EAA – Espectrofotometria de Absorção Atómica

EDP – Energias de Portugal, S.A.

FGD – Flue Gas Desulphurization

LCPD - Large Combustion Plant Directive

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

LQCTP – Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego

MRC – Material de Referência Certificado

REN – Rede Elétrica Nacional

SCR – Selective Catalytic Reduction

SIR – Sistema de Retificadores Integrados



## Introdução

O presente Relatório de Estágio mostra o trabalho desenvolvido durante seis meses (4 de Fevereiro a 2 de Agosto de 2013), no Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego (LQCTP). Este período de Estágio insere-se no âmbito do Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química.

A Central Termoelétrica do Pego produz energia elétrica a partir da combustão de carvão, o combustível fóssil mais utilizado para este fim. No entanto, esta combustão liberta gases como o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), os óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Para reduzir estas emissões foi necessário implementar alguns processos, para a redução dos  $\text{NO}_x$ , o processo designa-se desnitrificação (SCR – Selective Catalytic Reduction), enquanto que o processo de redução do  $\text{SO}_2$  se designa dessulfuração (FGD – Flue Gas Desulphurization).

Este trabalho incide maioritariamente no processo de dessulfuração, uma vez que é neste processo que ocorre a produção de gesso. Produto esse que pode ser comercializado para as indústrias cimenteiras desde que cumpra com alguns critérios de qualidade. O objetivo deste trabalho é a implementação dos métodos de ensaio para os critérios de qualidade que ainda não eram determinados no LQCTP, como o pH, o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

O relatório encontra-se dividido em vários capítulos e subcapítulos precedidos pela introdução. O capítulo 1, contém a fundamentação, corresponde à componente teórica do relatório, onde é descrita a empresa, o funcionamento da central, o projeto de redução de emissões, o laboratório, o gesso e os seus parâmetros de qualidade e a validação dos métodos de ensaio. No capítulo 2, encontram-se descritos os procedimentos de todos os métodos de ensaio realizados ao longo do estágio. O capítulo 3 corresponde à apresentação dos resultados e sua discussão, enquanto que no capítulo 4 são apresentadas algumas considerações finais.



# **1. Fundamentação**

## **1.1. A Empresa**

A Energias de Portugal, S.A., EDP, devido às crises petrolíferas de 1973 e 1979 e face à elevada dependência do exterior relativamente ao abastecimento de energia primária, como o petróleo e seus derivados, tomou a decisão de construir centrais destinadas a queimar carvão, por este apresentar benefícios económicos. Depois da construção da Central Termoelétrica de Sines, e devido ao crescimento de consumo de energia elétrica era necessário instalar mais 1200 MW, com recurso a centrais termoelétricas de base, surgiu então, em 1989 a Central Termoelétrica do Pego, que viria a reforçar o sistema eletroprodutor nacional com uma capacidade de 628 MW, com a construção de dois grupos produtores de energia elétrica equipados cada um deles com um gerador de vapor, um grupo turbina-alternador e um transformador principal. Os grupos são idênticos, com uma potência unitária de 314 MW.

Em 1992 chega à Central Termoelétrica do Pego o 1º comboio de carvão e inicia-se assim a produção de energia elétrica nesta central com o funcionamento do grupo 1, e é então iniciada a construção do 2º grupo.

A 24 de Novembro de 1993 a Central Termoelétrica do Pego é adquirida à EDP – Eletricidade de Portugal, S.A. pela Tejo Energia – Produção e Distribuição de Energia Elétrica, S.A., esta é constituída, em 50% pela National Power International Holdings BV (Reino Unido), em 39% pela Endesa, S.A. (Espanha), e em 11% pela EDP – Gestão da Produção de Energia, S.A. (Portugal).

A Tejo Energia – Produção e Distribuição de Energia Elétrica, S.A. apresenta como suas principais responsabilidades a gestão de todos os contratos relacionados com o projeto, a gestão das relações com as entidades bancárias envolvidas, o planeamento estratégico e as relações com os acionistas. E tem como único cliente a REN (Rede Elétrica Nacional).

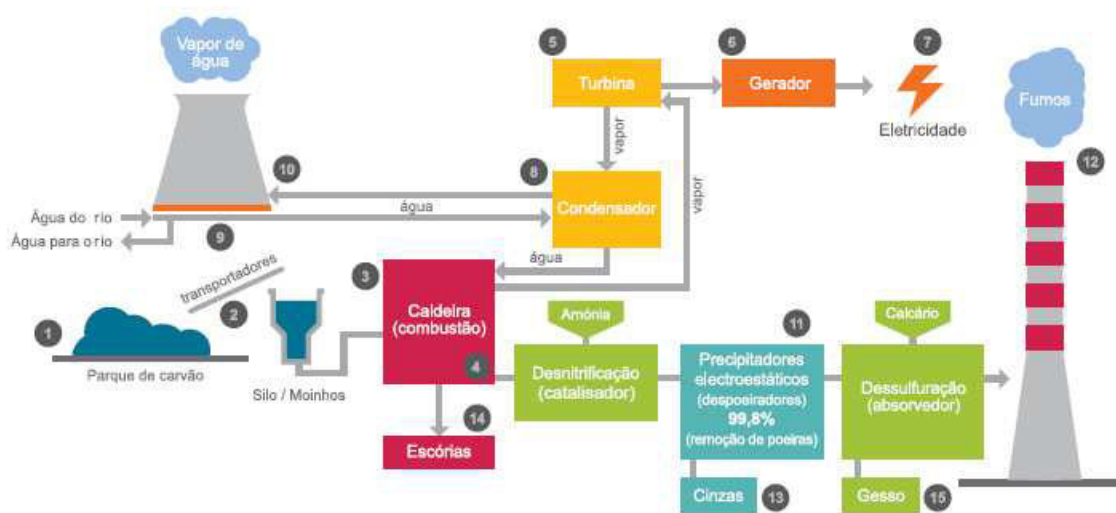
Em 1993 foram criados mais dois consórcios, a CarboPego – Abastecimento de Combustíveis, S.A., responsável pela compra do carvão no mercado internacional e pela

logística até à entrega na Central. E a Pegop – Energia Elétrica, S.A., que assegura a exploração (manutenção e operação) da Central Termelétrica do Pego [1] e [2].

## 1.2. Funcionamento da Central Termoeleétrica do Pego

Como já anteriormente foi referido, a central é composta por dois grupos de produção de energia idênticos, o que implica a existência de todos os equipamentos em duplicado. A central está preparada para garantir uma produção anual de cerca de 5 milhões de MWh, admitindo a utilização plena dos dois grupos com uma disponibilidade média de 99%.

Nos parágrafos seguintes é explicado de uma forma resumida todo o processo de produção (Fig. 1), desde a chegada do carvão até à produção de energia.



**Figura 1:** Esquema representativo da produção de energia a partir do carvão (1- parque de carvão, 2- telas transportadoras, 3- câmara de combustão, 4- caldeira, 5- turbina, 6- gerador, 7- energia elétrica, 8- condensador, 9- bacia das torres de refrigeração, 10- torres de refrigeração, 11- precipitadores electroestáticos, 12- chaminé, 13- cinzas volantes, 14- escórias e 15- gesso) [2]

O carvão chega ao Porto de Sines, proveniente de várias partes do Mundo, e daí é transportado por caminho-de-ferro até à Central do Pego, onde é descarregado automaticamente pela parte inferior dos vagões e conduzido em telas transportadoras para silos, no interior da instalação ou para o Parque de Carvão (Fig. 2).



**Figura 2:** Chegada do carvão à Central e parte do parque de carvão (Foto tirada a 17/07/2013)

O carvão é retirado do parque de carvão pela máquina de retoma e transportado para os silos junto dos geradores de vapor por telas transportadoras. Os silos descarregam o carvão sobre os tapetes alimentadores os quais o enviam para os moinhos, onde é reduzido a pó fino.

O ar quente existente na parte superior de cada caldeira é aspirado pelos ventiladores de ar secundário, depois passa através dos aquecedores de ar regenerativos e é conduzido à câmara dos queimadores. Uma parte do ar debitado pelos ventiladores de ar secundário é impulsionada pelos ventiladores do ar primário e enviado aos moinhos, onde seca o carvão pulverizado e o transporta em suspensão para os queimadores.



O carvão inflama-se e é queimado na câmara de combustão da caldeira, que é envolvida por painéis tubulares onde circula a água. Parte da água é transformada em vapor e este é separado da água ao nível do barrilete, que passa depois por diversos sobreaquecedores, até atingir uma temperatura de 530 °C e uma pressão de 162 bar, de onde segue através de tubagens de interligação para o corpo de alta pressão da turbina.

O vapor promove o movimento das pás da turbina criando-se energia mecânica, conduzindo à rotação da turbina a uma velocidade de 3000 rotações por minuto. Depois retorna à caldeira onde é de novo aquecido no ressobreaquecedor, recebendo o calor dos fumos que se deslocam para a chaminé. Seguidamente, o vapor ressobreaquecido volta à turbina para se expandir nos corpos de média e baixa pressão. E desta forma passa duas vezes pela caldeira a fim de se obter o máximo rendimento possível em cada ciclo.

A energia mecânica, obtida pela expansão do vapor nos três corpos da turbina, é transmitida a um gerador que a converte em energia elétrica. Esta energia é convertida de 18 a 400 kW nos transformadores principais e escoada para a rede elétrica nacional através da ligação da subestação do Pego à linha de 400 kV, linha essa que vai desde o Pego até à Batalha e Rio Maior e daí para Cedilho, estabelecendo a interligação com a rede elétrica espanhola.

Finalmente, ao sair da turbina, o vapor é encaminhado para o condensador onde atinge uma temperatura de cerca de 35 °C transformando-se novamente em água. A água condensada é retirada do condensador por meio de bombas de extração e regressa novamente ao barrilete, tendo entretanto circulado, primeiro através dos pré-aquecedores de baixa pressão, seguidamente pelo desgaseificador, bomba de alimentação da caldeira, em seguida pelos pré-aquecedores de alta pressão e finalmente pelo economizador. Fecha-se assim, o ciclo água/vapor de funcionamento de cada um dos grupos da Central.

A água que funciona como refrigerante do condensador principal é aspirada pelas bombas de circulação, da bacia das torres de refrigeração e conduzida aos condensadores de onde volta às torres para arrefecimento. Esta água circula em circuito fechado a fim de diminuir a quantidade de água consumida. As torres de refrigeração arrefecem esta água

quente com ar seco por meio de um fluxo cruzado entre os dois fluídos, lançando para a atmosfera o vapor de água daí resultante.

Como foi referido anteriormente, os gases quentes que saem da câmara de combustão passam pelo sobreaquecedor, ressobreaquecedor e pelo economizador a fim de transmitir calor ao vapor e à água que neles circula. Estes gases são depois tratados pelas instalações de redução de emissões, que será descrito mais à frente.

No entanto, cerca de 5 a 15% do material que compõe o carvão não é susceptível de ser queimado e existe essencialmente sob a forma de uma poeira cinzenta e fina, as cinzas. As cinzas volantes são removidas dos gases através dos precipitadores eletrostáticos e recolhidas em tremonhas e daqui conduzidas por via pneumática para um silo onde são armazenadas até serem transportadas para reciclagem nas indústrias cimenteira e de betão. As escórias são retiradas do fundo da câmara de combustão, no cinzeiro, são arrefecidas por água e transportadas por camião para parque de cinzas da Central.

Pela chaminé são expelidas partículas de pequenas dimensões juntamente com os efluentes gasosos, o dióxido de carbono, o dióxido de enxofre e os óxidos nitrosos [1] e [2].

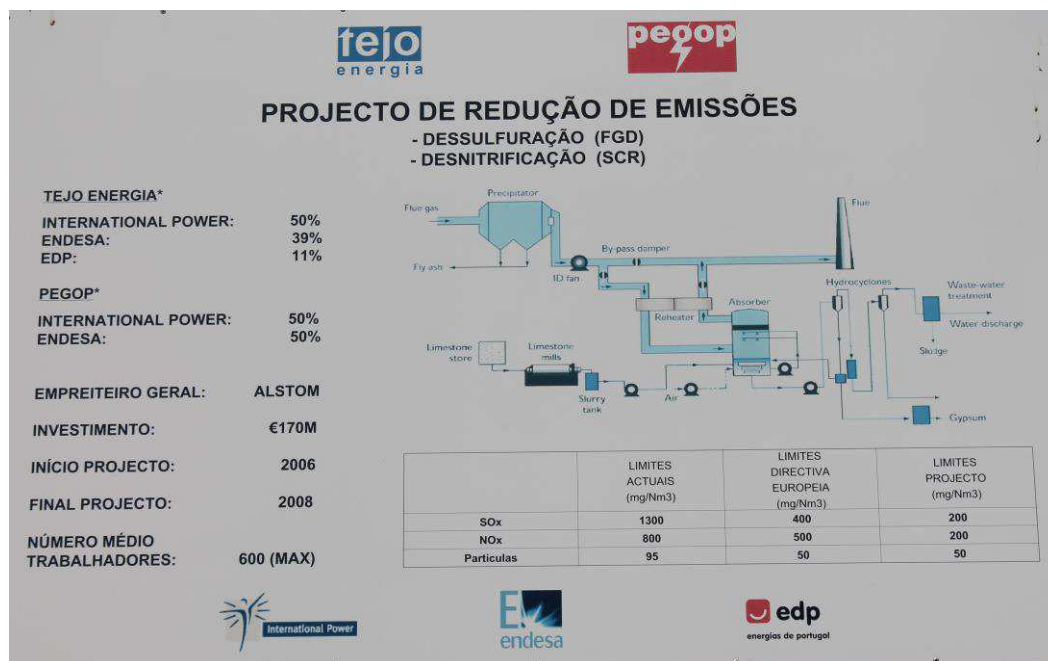
### **1.3. O projeto de redução de emissões**

A Tejo Energia, desde o início da atividade da Central Termoelétrica do Pego, tem como objetivo primordial a melhoria contínua nas áreas da segurança, saúde e ambiente. Foi então que surgiu o projeto de redução de emissões (Fig. 3), a fim de cumprir integralmente os requisitos ambientais nos próximos anos.

Em conjunto com a REN, a Tejo Energia analisou as várias tecnologias existentes, a escolha recaiu na empresa Alstom, para fornecer os equipamentos necessários.

O objetivo deste projeto consistiu em tornar as emissões gasosas da Central conforme a LCPD, Large Combustion Plant Directive, que se refere à Diretiva 2001/80/CE - “Relativa à limitação de emissão de certos poluentes para a atmosfera das grandes

instalações de combustão”, e é transposta para a legislação nacional pelo Decreto de Lei nº178/2003 de 5 de Agosto [3].



**Figura 3:** Quadro resumo com dados relativos ao Projeto de Redução de Emissões (Foto tirada a 24/07/2013)

A partir de 1 de Janeiro de 2008, os limites de emissão medidos na chaminé da Central e por grupo, ficaram estabelecidos, de forma faseada, aos seguintes valores máximos:

**Tabela 1:** Valores limites máximos de emissão na chaminé na Central e por Grupo [1]

Valores máximos de emissão	Janeiro de 2008	Janeiro de 2016
Emissão de SO <sub>2</sub>	400 mg/Nm <sup>3</sup>	400 mg/Nm <sup>3</sup>
Emissão de NO <sub>x</sub>	500 mg/Nm <sup>3</sup>	200 mg/Nm <sup>3</sup>
Emissão de partículas	50 mg/Nm <sup>3</sup>	50 mg/Nm <sup>3</sup>

No entanto, após a implementação das alterações, os Grupos da Central ficaram em condições de funcionar abaixo dos limites de emissão aplicáveis até Janeiro de 2016, em que será necessário aumentar o volume de catalisadores em funcionamento. A tabela 2 apresenta os valores fixados de emissões no final do projeto.

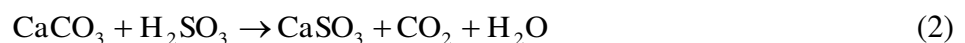
**Tabela 2:** Valores de emissões no final da implementação do Projeto de Redução de Emissões [1]

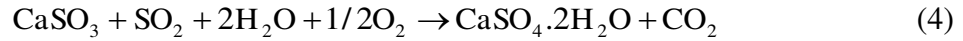
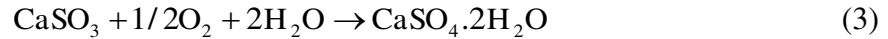
<b>Emissão SO<sub>2</sub></b>	< 400 mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Emissão de NO<sub>x</sub></b>	< 200 mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Emissão de partículas</b>	20 mg/Nm <sup>3</sup>

As tecnologias implementadas são relativamente standard, pois existe uma vasta experiência da sua utilização em países comunitários do Norte da Europa. A tecnologia para a redução dos óxidos de azoto, a desnitrificação (SCR- Selective Catalytic Reduction) é pioneira em Portugal

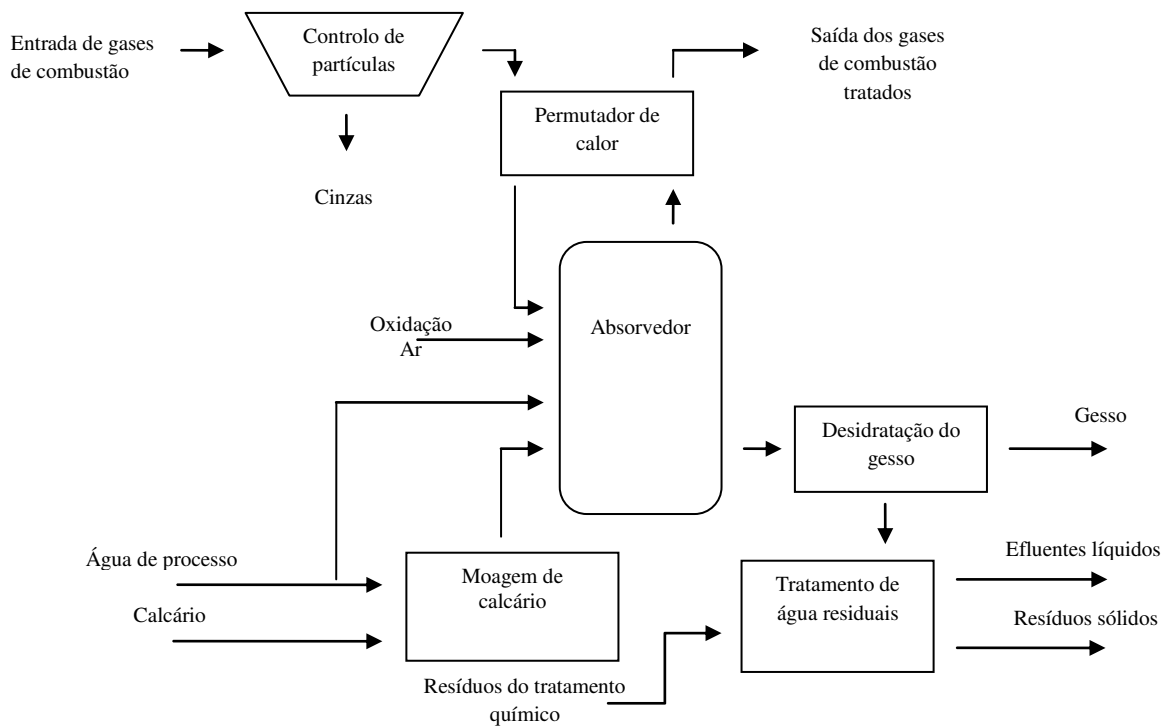
### **1.3.1. Dessulfuração – Redução do teor em Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)**

A dessulfuração (FGD - Flue Gas Desulphurization) é o processo pela qual se faz a redução do teor de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) dos gases de combustão e consiste no método calcário-gesso por via húmida. A remoção do SO<sub>2</sub> ocorre pela sua reação, no absorvedor, com uma suspensão de calcário (CaCO<sub>3</sub>) injetada nos chuveiros existentes na parte superior deste equipamento. Com a injeção de ar na parte inferior do absorvedor é então favorecida a produção de gesso que pode ser posteriormente comercializado se cumprir as especificações exigidas. A série de reações parciais envolvidas no processo (absorção/neutralização/oxidação) pode ser expressa por uma reação global conforme se mostra em seguida:





A Instalação de Dessulfuração é constituída por dois absorvedores, um por cada grupo da Central, por uma unidade de preparação e armazenagem do calcário, neste caso comum aos dois grupos e também por uma unidade de tratamento e armazenagem do gesso. A Figura 4 representa um esquema ilustrativo do processo.



**Figura 4:** Esquema ilustrativo do processo de dessulfuração dos gases de combustão [3]

Após a chegada do calcário em pedra à instalação, este é armazenado e reduzido a pó através de moagem, em moinhos horizontais de bolas com um hidrociclone centrífugo agregado. De forma a criar a pasta de calcário necessária à reação, é introduzida água. A

pasta calcária é bombeada para cada unidade FGD através de uma bomba de alimentação de pasta.

A quantidade de pasta de calcário necessária para remover eficazmente a quantidade de SO<sub>2</sub> é determinada por um parâmetro conhecido como o rácio líquido/gás (L/G). Na tabela 3 são apresentadas as quantidades de reagentes e de gesso produzido:

**Tabela 3:** Quantidades anuais de reagentes gastos e de gesso produzido com a FGD [1]

<b>Materiais</b>	<b>Quantidades anuais</b>
<b>Calcário (90% em peso de CaCO<sub>3</sub>)</b>	75 335 toneladas
<b>Cal hidratada</b>	1 100 toneladas
<b>Gesso produzido</b>	122 400 toneladas

Os gases, depois de passarem pelos precipitadores electrostáticos, entram no absorvedor, onde é injetada a pasta de calcário com chuveiros apropriados para o efeito.

O carbonato de cálcio reage com o enxofre presente nos fumos, fixando cerca de 90% do SO<sub>2</sub>, produzindo o gesso, segundo a seguinte reação química:



A pasta de gesso é bombeada do tanque de reação para um grupo de ciclones de secagem, e é dividida numa corrente de matéria fina de baixa densidade (caudal superior) e numa corrente de cristais grosseiros de alta densidade (caudal inferior). O caudal inferior é levado para o filtro horizontal da banda de vácuo para nova extração de água, enquanto que o caudal superior é enviado para o tanque de água de retorno. Em relação à água uma parte é dividida e vai para o absorvedor (reator) e a outra para o ciclone centrífugo da água residual para limitar o teor de cloretos na pasta. O sistema secundário de extração de água é comum a ambas as unidades FGD e está localizado na parte superior do silo do gesso e é constituído por dois sistemas idênticos de filtro horizontal de banda de vácuo. A área de filtragem é concebida para produzir até 16.2 t/h de produto – o gesso, com um teor de 10%

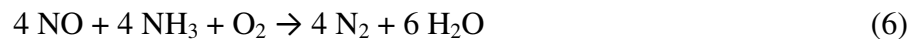
de humidade. O filtrado extraído e as águas de lavagem são bombeados para o tanque intermédio de água de filtração e deste para os absorvedores das duas unidades FGD.

O gesso é diretamente descarregado no silo de gesso para armazenamento e daqui descarregado para camiões. Este produto final não apresenta qualquer perigosidade ambiental e possui características que possibilitam a sua utilização na produção de cimento e como material de construção nomeadamente no fabrico do gesso cartonado conhecido como "Pladur".

A água residual é levada pelas respetivas bombas para a estação de tratamento de água residual, para se removerem os metais pesados e se separarem os sólidos em suspensão. As lamas recuperadas do tratamento da água e juntas nos tanques espessadores são bombeadas para a câmara do filtro de prensa [3].

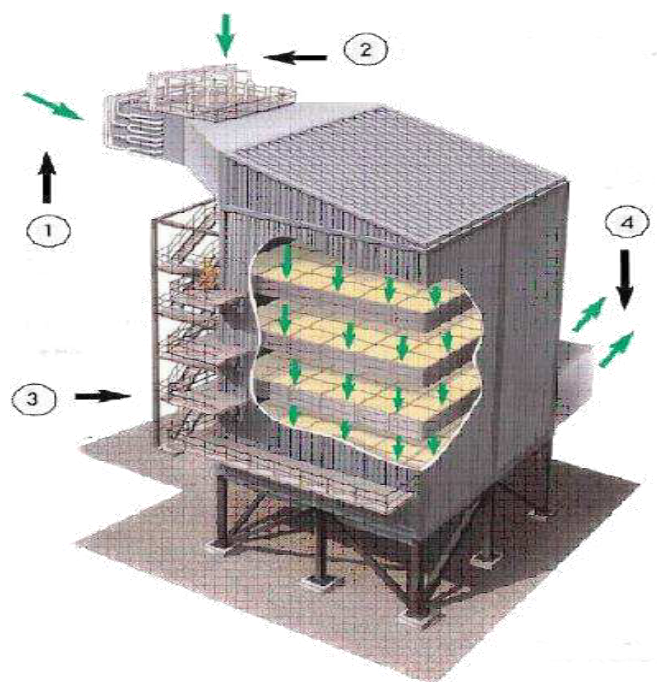
### 1.3.2. Desnitrificação – Redução do teor em óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ )

A tecnologia utilizada designa-se por Redução Catalítica Seletiva (SCR) e tem como princípio básico a redução dos óxidos de azoto a azoto molecular e água, através das seguintes reações:



Os  $\text{NO}_x$  decompõem-se quando reagem com um agente redutor, normalmente o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), na presença de um catalizador.

A injeção de amoníaco é efetuada a montante do reator através de um sistema de injetores, de modo a obter uma mistura homogénea com os gases. Após esta injeção, os gases passam pelo reator que contém o catalisador. Este catalisador tem a forma de blocos em ninho de abelha ou placas, os quais estão colocados numa câmara localizada à saída da caldeira, como se verifica na figura 5.



**Figura 5:** Esquema ilustrativo do processo de desnitificação dos gases de combustão (1 – Entrada dos gases de combustão, 2 – Injeção de amônia, 3 – Reação na presença de catalisador, 4 – Saída dos produtos da reação, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) [3]

A temperatura de operação é o parâmetro principal que regula a SCR e deve situar-se entre 310 e 400°C, a reação degrada-se a baixas temperaturas enquanto que a altas temperaturas é o material catalisador que começa a degradar-se.

Depois da passagem pelo catalizador, os gases entram nos precipitadores eletroestáticos, para redução do teor em partículas [3].

### 1.3.3. Redução de partículas

A melhor solução custo/eficácia para a redução de emissão de partículas foi a modificação do sistema de controlo dos precipitadores eletrostáticos, através da instalação de sistemas retificadores integrados (SIR) que permite a obtenção de valores de partículas abaixo do valor limite de emissão de 50 mg/Nm<sup>3</sup>, que corresponderá a uma redução de 20% em relação às emissões na altura da implementação do projeto [3].



## 1.4. Laboratório Químico

O LQCTP funciona de acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 – “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”, e é sujeito a uma avaliação regular pelo Instituto Português de Acreditação, instituto este que concede a acreditação e acompanha através de auditorias o funcionamento do Laboratório podendo a qualquer momento, que detete alguma não conformidade grave, suspender a acreditação.

A acreditação do laboratório insere-se numa política de cultura de qualidade que a Pegop assume no exercício de todas as suas atividades, contribuindo deste modo para:

- uma maior fiabilidade no cálculo da eficiência;
- suporte nas negociações de compra de carvão e venda de cinzas;
- confiança das autoridades ambientais no que respeita ao controlo do teor em enxofre do carvão; e
- suporte das certificações no que respeita à confiança do público nos resultados das emissões.

O Laboratório está dividido essencialmente em quatro áreas, carvão, cinzas, águas e gesso. A análise das cinzas e do carvão são ensaios acreditados devido ao controlo rigoroso de carvão que influencia o rendimento do processo e das cinzas por ser um produto do processo que permite a sua venda para a indústria cimenteira e betoneira. A análise das águas visa o apoio à exploração das instalações de tratamento de água e efluentes, bem como o controlo químico dos circuitos água-vapor e refrigeração. Com a análise do gesso pretende-se realizar um controlo da sua qualidade a fim de ser comercializado, pois existem parâmetros cujos limites têm de ser cumpridos de acordo com especificações europeias caso se pretenda a sua comercialização [1] e [2].

## 1.5. O Gesso

De um ponto de vista químico, o gesso é sulfato de cálcio di-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) depositado em camadas sedimentares no fundo do mar. Quando exposto a alta pressão e temperatura forma-se gesso anidro ( $\text{CaSO}_4$ ).

A indústria do gesso está a trabalhar na produção de gesso sintético de valor, a fim de reduzir a pressão sobre os recursos naturais. Uma alternativa inteligente é a produção de gesso a partir da dessulfurização dos gases de combustão na indústria de energia. Processo que já foi descrito anteriormente.

Dos processo de dessulfurização de gases de combustão disponíveis, os processos de lavagem à base de calcário têm-se revelado os mais populares.

Como também já foi referido anteriormente o  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é uma substância não perigosa, não existindo evidência de toxicidade em organismos vivos. [4]

### 1.5.1. Parâmetros de Qualidade do Gesso

Os parâmetros de qualidade do gesso são determinados de acordo com VGB *Instruction Sheet “Analysis of FGD Gypsum”* (VGB-M 701e, 2008). Também é possível utilizar outros métodos de análise para a determinação dos parâmetros de qualidade do produto desde que os resultados sejam equivalentes aos obtidos com o método de referência.

Na tabela 4 encontram-se os parâmetros de qualidade, tal como os seus valores de referência:

**Tabela 4:** Parâmetros e, respetivos, critérios de qualidade do gesso [5]

Parâmetro de qualidade	Critério de qualidade
Humidade	< 10%
Pureza ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	> 95%
Sais de magnésio solúveis em água ( $\text{MgO}$ )	< 0,10%
Sais de sódio solúveis em água ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	< 0,06%
Cloro ( $\text{Cl}$ )	0,01% (100 ppm)
Sulfito de cálcio hemi-hidratado ( $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )	< 0,5%
pH	5 – 9
Cor ( $\text{Ry L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ ) <sup>1</sup>	Branco
Odor	Neutro
Toxicidade	Não tóxico

### 1.5.2 Parâmetros de controlo da instalação de dessulfuração

Um bom funcionamento do FGD requer um controlo químico apertado das várias fases que compõem o processo, nomeadamente das matérias-primas, do absorvedor e do produto final [1].

Na tabela 5 encontram-se especificados a globalidade dos parâmetros que são controlados nas diferentes fases do processo, bem como a respetiva frequência média.

<sup>1</sup> Valores obtidos pelo colorímetro, equipamento que não existe no LQCTP e por isso não se realizou este método de ensaio.

**Tabela 5:** Fases do processo e local de recolha das amostras, parâmetros a analisar e seus valores de referência, e a frequência com que são analisados [1]

Fase do processo	Local de amostragem	Parâmetros	Valores de Referência	Frequência
<b>Calcário</b>	Tapete de alimentação dos moinhos de bolas	Carbonatos (%)	90 – 100%	Sempre que se muda de origem e/ou fornecedor
		Inertes (%)		
		Fe(OH) <sub>3</sub> e Al(OH) <sub>3</sub>	<0,5% e <1%	
		Humidade (%)	0 – 5%	
		Reatividade (Ca e Mg)		
<b>Leite de Cal</b>	Hidrociclone de calcário (alimentação)	Análise Granulométrica	≈147μm	2 vezes por ano
	Hidrociclone de calcário (descarga superior)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,22 – 1,25	2 vezes por semana
		% Sólidos	25 – 35%	Quando necessário
		Inertes (%)		
		Sílica (%)		
		Carbonatos (%)	90 – 100%	
		Análise Granulométrica	40μm	
	Hidrociclone de calcário (descarga inferior)	Análise granulométrica	≈203μm	2 vezes por ano

Fase do processo	Local de amostragem	Parâmetros	Valores de Referência	Frequência
<b>Absorvedor</b>	Sistema de pH em linha	pH	4,5 – 5,2	2 vezes por semana
		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1110 – 1130	
		Sólidos (%)	15%	Quando necessário
		Cloretos (ppm)	<15000	
<b>Extração Primária da Água</b>	Hidrociclone Primário (alimentação)	Análise Granulométrica	≈35μm	2 vezes por ano
	Hidrociclone Primário (descarga inferior)	Análise Granulométrica	≈51μm	4 vezes por ano
		Sólidos (%)	50%	2 vezes por ano
<b>Gesso</b>	Tapete de secagem	Humidade (%)	<10%	2 vezes por semana
		Cloretos (ppm)	<100ppm	Quinzenalmente
		Pureza	95 – 100%	
		SO <sub>3</sub>	<0,25%	
		CaCO <sub>3</sub> (não reagidos) (%)	<1%	
		pH	5 – 9	
		MgO (%)	<0,10%	
		Na <sub>2</sub> O (%)	<0,06%	

No entanto alguns parâmetros referidos na tabela anterior são controlados continuamente (controlo contínuo do processo), para além disso faz-se posteriormente uma análise aos mesmos parâmetros para confirmação dos valores dados diretamente do processo e aos restantes parâmetros para determinação dos seus valores (controlo por análise laboratorial). Em seguida apresentam-se os parâmetros que são analisados em cada tipo de controlo.

### **Controlo contínuo do processo**

O controlo contínuo do processo é efetuado essencialmente a partir dos seguintes parâmetros:

- SO<sub>2</sub>;
- pH da pasta de gesso;
- Densidade;

A densidade e o pH da pasta de gesso são parâmetros determinantes do processo, pelo que um desvio de qualquer um deles relativamente ao valor previamente determinado, afeta o rendimento do processo.

Os valores limites para estes parâmetros são os seguintes:

- $1110 \text{ kg/m}^3 \leq \text{Densidade} \leq 1130 \text{ kg/m}^3$
- $4.5 \leq \text{pH} \leq 5.2$

### **Controlo dos parâmetros por análise laboratorial**

De seguida são indicados os parâmetros que necessitam de um controlo por análise laboratorial:

- SO<sub>2</sub>
- pH

- Densidade
- Humidade;
- Cloretos;
- Pureza.

## 1.6. Controlo estatístico

Neste capítulo serão apresentadas algumas das ferramentas necessárias à análise estatística de dados, análise essa importante no tratamentos dos resultados deste trabalho.

### 1.6.1. Média e Desvio Padrão

As ferramentas básicas e indispensáveis na análise dos resultados são a média,  $\bar{x}$ , e o desvio padrão,  $s$ , sendo estes obtidos, respectivamente pela equação 8 e 9.

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n} \quad (8)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (9)$$

O desvio padrão é uma ferramenta útil à determinação da precisão dos resultados, pois quanto maior for o desvio padrão, mais dispersos se encontram os valores, logo menos precisos são [6].

### 1.6.2. Outliers

Na realização de uma série de ensaio com o mesmo método podem surgir valores diferentes dos restantes, a esse valor dá-se o nome de outlier. Uma forma de avaliar os valores suspeitos é comparar a diferença entre a medição e a que lhe está mais próxima, em tamanho, com a diferença entre a medição mais alta e a mais baixa, conforme a equação 10. A proporção destas diferenças é conhecida como Dixon's Q.

$$Q = \frac{|\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{|\text{valor mais alto} - \text{valor mais baixo}|} \quad (10)$$

Este valor é comparado com um valor crítico tabelado, tabela essa que se encontra no anexo 18.

Se Q for superior ao valor crítico estamos perante um outlier, valor esse que deve ser eliminado [6].

### 1.6.3. ANOVA de fator único de réplicas

O método de análise de variância (ANOVA) baseia-se em dividir a variância total de uma determinada resposta (variável dependente) em duas partes: a primeira devida ao modelo de regressão e a segunda devida aos resíduos (erros). Se forem efetuadas replicações de determinadas experiências, a ANOVA também permite decompor a variação dos resíduos numa parte relacionada com o erro do modelo e outra parte relacionada com o erro de replicação. A magnitude numérica destas variâncias é comparada formalmente através do teste de Fisher (teste F). O teste é geralmente utilizado para comparar variâncias e decidir se são ou não significativamente diferentes. Este método usa-se para verificar a significância do modelo de regressão e analisar o ajuste originado pelo modelo. A construção da tabela ANOVA faz-se conforme o quadro seguinte (Tab. 6) [1].

**Tabela 6:** Construção da tabela ANOVA [1]

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrados	Médias Quadrados	F
<b>Regressão</b>	1	$SQR = \sum (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$	$MQR = \frac{SQR}{1}$	$\frac{MQR}{MQE}$
<b>Resíduos</b>	n-2	$SQE = \sum (Y_i - \hat{Y})^2$	$MQE = \frac{SQE}{n-2}$	
<b>Total</b>	n-1	$SQT = \sum (Y_i - \bar{Y})^2$	$MQT = \frac{SQT}{n-1}$	



Estes parâmetros estatísticos podem ser determinados de uma forma simples, através da utilização de software, como a folha de cálculo '*Microsoft Excel*'.

### **1.7. Validação de métodos internos de ensaio**

Para que os resultados sejam credíveis e adequados à qualidade pretendida, é necessário que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos de validação. Para tal, todos os métodos de ensaio terão de ter uma descrição e uma caracterização, na qual deverão constar os seguintes elementos:

- Resumo ou referência aos princípios teóricos da determinação;
- Campo de aplicação (tipo de produtos, grandeza a determinar, etc.);
- Equipamento, material e reagentes;
- Processo de calibração;
- Procedimento de ensaio;
- Processo de cálculo dos resultados;
- Referências bibliográficas e normativas.

Para colocar um método de ensaio em rotina terá de se realizar um estudo de validação, este processo de validação depende obviamente do tipo de método e envolve o estudo de parâmetros ou por avaliação direta ou por avaliação indireta. A avaliação indireta é efetuada por determinação e evidência dos seus parâmetros característicos, tais como:

- Especificidade/Seletividade;
- Quantificação;
- Precisão;
- Exatidão;
- Robustez.

A avaliação direta corresponde à exatidão dos métodos de ensaio e está definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro, para tal utilizam-se os seguintes processos:

- Materiais de Referência Certificados;
- Ensaio Interlaboratoriais;
- Testes comparativos.

Em seguida serão explicadas as diferentes características dos dois processos de avaliação.

### **1.7.1. Avaliação Indireta**

#### **1.7.1.1. Especificidade/seletividade**

Significa que um método é específico quando permite discriminar um componente relativamente a outras substâncias presentes na amostra.

#### **1.7.1.2. Quantificação**

Significa que é necessário o cálculo de vários parâmetros para se interpretar as informações veiculadas pelos estudos e ensaios efetuados, entre outros:

- Curvas de calibração;
- Limites de detecção e de quantificação;
- Sensibilidade.

#### **→ Curvas de calibração**

A calibração indica um processo pelo qual a resposta dum sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida. A calibração analítica do equipamento envolve vários passos:

- Preparação de uma série de padrões de concentração conhecida;
- Leitura das soluções padrão nas mesmas condições das amostras a analisar;
- Construção do gráfico de calibração.

A forma algébrica da equação de uma recita é dada por:

$$y = a + bx \quad (11)$$

Em que  $a$  corresponde à ordenada na origem e  $b$  ao declive da recita. O cálculo do coeficiente de correlação ( $\rho$ ) é um dos parâmetros para a avaliação da calibração analítica:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N \left\{ \left( x_i - \bar{x} \right) \cdot \left( y_i - \bar{y} \right) \right\}}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^N \left( x_i - \bar{x} \right) \cdot \left\{ \sum_{i=1}^N \left( y_i - \bar{y} \right)^2 \right\} \right]}} \quad (12)$$

As curvas de calibração devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0.995.

A **gama de trabalho**, para métodos que envolvam calibração linear, é avaliada pelo teste de homogeneidade das variâncias, em que o primeiro e último padrão são analisados em 10 réplicas independentes. De seguida, é apresentado um quadro típico do **teste de homogeneidade de variâncias** (Tab. 7) onde “ $x_i$ ” representa a concentração do padrão e “ $y_i$ ” o sinal instrumental:

**Tabela 7:** Quadro típico do teste de homogeneidade de variâncias

I	x <sub>i</sub>	y <sub>i,1</sub>	y <sub>i,2</sub>	y <sub>i,3</sub>	y <sub>i,4</sub>	y <sub>i,5</sub>	y <sub>i,6</sub>	y <sub>i,7</sub>	y <sub>i,8</sub>	y <sub>i,9</sub>	y <sub>i,10</sub>
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											

As variâncias associadas ao primeiro ( $S_1^2$ ) e último ( $S_{10}^2$ ) padrão são calculadas da seguinte forma:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (13)$$

com

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (14)$$

Sendo i o número do padrão e j o número de repetições efetuadas para cada padrão.

As variâncias são testadas para verificar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad \text{para} \quad S_{10}^2 > S_1^2 \quad (15)$$

e

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2} \quad \text{para} \quad S_1^2 > S_{10}^2 \quad (16)$$

De seguida compara-se o valor de PG com o valor tabelado da distribuição de F de Snedecor / Fisher para n-1 graus de liberdade (anexo 19). Se PQ for menor ou igual que F, as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada. Se PG for maior que F as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao 1º e último padrão permitam obter G menor ou igual que F.

Para se avaliar a **linearidade** de um método é necessário calcular a função de calibração linear e a função de calibração não linear, bem como os respectivos desvios-padrão residuais,  $S_{y/x}$  e  $S_{y2}$ :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} \quad (17)$$

e

$$S_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 3}} \quad (18)$$

A diferença das variâncias ( $DS^2$ ) é calculada pela seguinte equação:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_{y2}^2 \quad (19)$$

em que N é o número de padrões de calibração. E de seguida, calcula-se o valor teste, PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y2}^2} \quad (20)$$

Compara-se então, o valor de PG com o valor da distribuição de F de Snedecor / Fisher. Se PG for menor ou igual que F a função de calibração é linear, se PG for maior que F a função de calibração é não linear.

Para a validação/implementação do método de ensaio é necessário a análise da gama de trabalho e da linearidade pelos métodos acima descritos, no entanto deve existir a rotina de avaliar a linearidade da curva de calibração através da sua representação gráfica juntamente com a análise do coeficiente de correlação. Pelo **método dos mínimos quadrados** é demonstra-se que os coeficientes **a** (ordenada na origem) e **b** (declive) da recita de regressão de y em x, **y=a+bx**, são dados por:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N \left[ \left( x_i - \bar{x} \right) \cdot \left( y_i - \bar{y} \right) \right]}{\sum_{i=1}^N \left( x_i - \bar{x} \right)^2} \quad (21)$$

e

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (22)$$

Em que:

$x_i$  – valores individuais de concentração

$y_i$  – valores individuais de sinal instrumental

$\bar{x}$  - média de valores de x

$\bar{y}$  - média dos valões de y

Estes coeficientes dão uma estimativa da verdadeira função que é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada pelo desvio padrão residual ( $S_{y/x}$ ) da récita de regressão. Este desvio padrão exprime a dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração. Os desvios padrão do declive **b** e da ordenada na origem **a**, são dados por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (23)$$

e

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (24)$$

Estes valores podem ser usados para calcular os limites de confiança de **a** e **b**:

$$a \pm t \cdot S_a \quad (25)$$

e

$$b \pm t \cdot S_b \quad (26)$$

sendo **t** o valor da variável de Student para o nível de confiança desejado e (N – 2) graus de liberdade.

Todos estes parâmetros estatísticos podem ser determinados de uma forma simples, através da utilização de software, como a folha de cálculo ‘*Microsoft Excel*’.

→ Limites de deteção e quantificação

### **Limites de deteção (LD)**

Corresponde ao teor mínimo, a partir do qual é possível detetar a presença de analito com um certa estatística razoável, ou seja, a mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato. E pode ser determinado da seguinte forma:

$$LD = X_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (27)$$

em que:

$X_0$  – é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio, preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho.

$\sigma_0$  – é o desvio padrão associado a  $X_0$ .

Se a lei da probabilidade de  $X_0$  é suficientemente conhecida e partindo do princípio que é gaussiana (distribuição normal de erros) então toma-se o valor de  $K \approx 3,3$  para um nível de confiança de cerca de 99,7%.

Caso o método envolva uma calibração linear o limite de detecção é determinado da seguinte forma:

$$LD = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (28)$$

#### **Limite de quantificação (LQ)**

Corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exatidão e precisão. Normalmente corresponde ao padrão de calibração de menor concentração. Este valor é determinado por:

$$LQ = X_0 + 10\sigma_0 \quad (29)$$

Caso o método envolva uma calibração linear, temos:

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (30)$$

Estes limites devem ser atualizados sempre que ocorram alterações de fatores de influência tais como analista, reagentes, equipamento, ambiente, etc.



→ Sensibilidade

Representa o quociente entre o acréscimo do valor lido  $\Delta L$  e a variação da concentração  $\Delta C$ , ou seja:

$$\text{Sensib.} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (31)$$

E avalia a capacidade de um método para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Para uma calibração linear, a sensibilidade é constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive da recta.

### **1.7.1.3. Precisão**

Serve para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostra semelhante ou padrões, em condições definidas. Esta avaliação efectua-se determinando duas medidas:

- Repetibilidade,
- Reprodutibilidade.

→ Repetibilidade

Exprime a precisão de um método de ensaio efectuado em condições idênticas, tais como:

- mesmo laboratório;
- mesmo analista;
- mesmo equipamento;
- mesmo tipo de reagentes;
- curtos intervalos de tempo.

O limite de repetibilidade ( $r$ ) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica, a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio.

A repetibilidade é determinada efetuando-se uma série de medições sobre a mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade, em que:

$$r = 2.8 \cdot s \quad (32)$$

→ Reprodutibilidade

Refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre a mesma amostra, fazendo-se variar as seguintes condições de ensaio:

- diferentes laboratórios;
- diferentes operadores;
- diferentes equipamentos;
- épocas diferentes.

O limite de reprodutividade ( $R$ ) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica, a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, obtidos nas condições referidas.

#### **1.7.1.4. Exatidão**

A exatidão traduz a concordância entre os resultados obtidos e um determinado valor de referência aceite como verdadeiro. Esta pode ser avaliada e representada de acordo com desvios entre os resultados e o valor tido como verdadeiro, através do uso de materiais de referência certificados (MRC) e ensaios interlaboratoriais ou através de percentagens de recuperação de analito, ou seja, através de ensaios de recuperação, onde são fortificadas amostras com um padrão certificado

#### **1.7.1.5. Robustez**

Mede a sensibilidade que um método de ensaio apresenta face a pequenas variações. O método diz-se robusto se se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer aquando da sua execução.

#### **1.7.2. Avaliação direta**

##### **1.7.2.1. Materiais de Referência Certificados (MRC)**

Sempre que possível os MRC devem ser usados no processo de validação de um método de ensaio. Um MRC possui um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada. O uso correto dos MRC consiste na sua análise para avaliar o desempenho do laboratório, o valor obtido na análise deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e a exatidão da análise.

##### **1.7.2.2. Ensaio Interlaboratoriais**

Consoante os objetivos a que se destinam, existem vários tipos de ensaios interlaboratoriais:

- Ensaio Interlaboratorial de Aptidão: avalia o desempenho dos laboratórios participantes;
- Ensaio Interlaboratorial de Normalização: estuda as características de um método de análise, repetibilidade e reprodutibilidade.

##### **1.7.2.3. Testes Comparativos**

Consiste na comparação dos resultados obtidos a partir desse método com os resultados conseguidos através de um método tomado como referência [7].

## 2. Parte Experimental

Neste capítulo serão apresentados todos os métodos de ensaio relacionados com a dessulfuração, desde as amostras retiradas dos reatores, à pasta de calcário, à água de lavagem do gesso e ao próprio gesso.

Relativamente ao gesso, os parâmetros a analisar são os referidos anteriormente, no capítulo 1.5.1., de realçar que alguns dos parâmetros já se efetuavam no laboratório, no entanto a determinação do pH, e da percentagem de magnésio solúvel e do sódio solúvel serão os métodos mais aprofundados neste relatório uma vez que ainda não estavam a ser realizados.

### 2.1. Determinação da densidade da pasta de calcário

Para a determinação da densidade da pasta de calcário, cujo procedimento se encontra no anexo 1, é necessário pesar um balão volumétrico com a tampa, previamente seco na estufa, de seguida enchê-lo com água, tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha de ar, voltar a tapar e pesar. Retirar a água, colocar a amostra e tapar, tendo novamente o cuidado de não deixar ficar nenhuma bolha, lavar, limpar e secar o exterior do balão e por fim pesar. O cálculo da densidade é feito de acordo com a equação 33:

$$\rho = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times \rho_{\text{água}} \quad (33)$$

Onde A é a massa, em gramas, do balão volumétrico vazio; B a massa, em gramas do balão volumétrico cheio com água desmineralizada; C a massa, em gramas, do balão volumétrico cheio com a amostra; e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade relativa da água à temperatura a que a água desmineralizada se encontrava, valor este que se encontra tabelado e que pode ser consultado no anexo 17.

## **2.2. Determinação da densidade, pH e condutividade da pasta aquosa de gesso**

### **2.2.1. Determinação da densidade**

O método usado na determinação é idêntico ao descrito no ponto 2.1. e pode ser consultado no anexo 2.

### **2.2.2. Determinação do pH**

O pH é determinado por um medidor de pH, o resultado é retirado diretamente do aparelho e o procedimento pode ser consultado no anexo 2.

### **2.2.3. Determinação da condutividade**

A condutividade é a unidade que especifica o potencial elétrico de um determinado material. Por meio da medição desta unidade, é possível identificar a capacidade que o material em análise possui de conduzir correntes elétricas. Para obter a medida desta capacidade utiliza-se um condutivímetro ou medidor de condutividade. O procedimento encontra-se descrito no anexo 2. O condutivímetro dá-nos o resultado direto.

## **2.3. Determinação da condutividade da água de lavagem do gesso**

A medição da condutividade da água de lavagem é realizada da mesma forma como está descrito no ponto 2.2.3.

## **2.4. Determinação dos Parâmetros de Qualidade do Gesso**

### **2.4.1. Determinação da Humidade**

A determinação da humidade no gesso é realizada através de um método gravimétrico, descrito em pormenores no anexo 3, ou seja, é baseado em diferença de massas. A amostra de gesso é submetida a uma temperatura de 40 °C (para que todas as

propriedades do gesso permaneçam intactas), até peso constante, sendo o cálculo da humidade baseado nas massas da amostra antes e depois de esta ser submetida à temperatura de 40 °C, de acordo com a equação 34:

$$H (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (34)$$

onde  $m_1$  representa a massa, em gramas, da caixa de Petri vazia;  $m_2$  a massa, em gramas, do conjunto, caixa de Petri e gesso húmido; e  $m_3$  a massa, em gramas, do conjunto, caixa de Petri e gesso seco.

Todos os métodos de ensaio seguintes são determinados a partir de amostras de gesso seco, ou seja, amostras a que já foi determinada a humidade.

#### 2.4.2. Determinação do Grau de Pureza

A determinação do grau de pureza é, também, um método gravimétrico, descrito pormenorizadamente no anexo 4. A amostra de gesso seco é submetida a uma temperatura de 360 °C (temperatura à qual ocorre a desidratação completa do gesso), durante 50 minutos, e é então deixada a arrefecer durante 20 minutos. Com a diferença entre as massas antes e depois da amostra ser submetida à temperatura de 360 °C determina-se o grau de cristalização da água (KW), conforme a equação 35:

$$KW (\%) = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_3)} \times 100 = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (35)$$

onde  $m_1$  representa a massa, em gramas, do cadinho vazio;  $m_2$  a massa, em gramas, do conjunto, cadinho e gesso húmido; e  $m_3$  a massa, em gramas, do conjunto, cadinho e gesso seco a 360 °C.

O grau de pureza ( $R^\circ$ ) é obtido a partir do grau de cristalização do teor em água no gesso, e é dado por:

$$R^\circ = \frac{KW}{20,9275} \times 100 \quad (36)$$

O fator 20,9275 corresponde à água na forma cristalina presente no gesso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e encontra-se em percentagem mássica.

#### 2.4.3. Determinação do Teor de Cloretos

O teor de cloretos é determinado através duma titulação e o procedimento está descrito pormenorizadamente no anexo 5. Este método consiste em ferver a amostra de gesso seco com ácido nítrico diluído de modo a decompô-lo e a remover interferências. Os cloretos precipitam através da adição da solução de nitrato de prata onde precipita cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ . Após ferver a solução, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas à temperatura ambiente e o excesso de nitrato de prata é titulado com uma solução de tiocianato de amónia usando indicador de sulfato de amónia e ferro III. O cálculo é feito através da equação 37:

$$\text{Cl}^- (\text{ppm}) = \frac{(V_{\text{Br}} - V) \times 8.8625 \times 10^3}{m \times V_{\text{Br}}} = \frac{(V_{\text{Br}} - V) \times 8862.5}{m \times V_{\text{Br}}} \quad (37)$$

em que  $V_{\text{Br}}$  corresponde ao volume, em mililitros, gasto na titulação do branco;  $V$  ao volume, em mililitros, gasto na titulação da amostra e  $m$  a massa, em gramas, de amostra de gesso pesada.

#### 2.4.4. Determinação do Teor de Carbonatos

A determinação de carbonatos no gesso é importante, na medida em que permite ver o grau de conversão no reator; ou seja, a quantidade de carbonatos presente no gesso indica a parte de carbonatos (calcário) que não reagiu para formar gesso.

Esta determinação é baseada numa medição ácida indireta, onde se usa peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para eliminar possíveis perturbações devido à presença de sulfitos. Este método é aplicável a teores de carbonatos que variem entre 0,1% e 2% e está descrito no anexo 6. A gama de medida pode ser ampliada pelo aumento proporcional da quantidade de ácido ou pelo aumento da concentração do ácido. E determina-se o teor de carbonatos pela equação (38) seguinte:

$$\text{CaCO}_3(\%) = \frac{0.0022(V_1 - V_2) \times 2.274 \times 100}{E} = \frac{0.5(V_1 - V_2)}{E} \quad (38)$$

onde  $V_1$  é o volume, em ml, de HCl usado;  $V_2$  o volume, em ml, de NaOH gasto na titulação e E a massa, em g, de gesso usada.

O fator 0.0022 corresponde à massa equivalente de  $\text{CO}_2$  de 1 ml de HCl e o fator 2.274 é a razão entre as massas moleculares de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

#### 2.4.5. Determinação do Teor de Sulfitos

Para a determinação do teor de sulfitos adiciona-se uma quantidade de iodo em excesso à amostra de gesso seco; seguidamente este excesso de iodo é titulado por retorno com uma solução de tiosulfato de sódio, procedimento este que pode ser consultado no anexo 7. A quantidade de iodo a que foi consumida pelo sulfito é determinada por diferença e é usada para calcular a concentração de sulfitos na amostra, através da equação 39, sabendo que 1 ml de iodo corresponde a  $3.203 \times 10^{-3}$  g de  $\text{SO}_2$  e que a razão entre as massas moleculares de  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ :

$$\text{CaSO}_3(\%) = \frac{3.203 \times 10^{-3}(V_1 - V_2) \times 2.0161 \times 100}{E} = \frac{0.6458(V_1 - V_2)}{E} \quad (39)$$



em que  $V_1$  é o volume, em ml, de iodo aplicado na amostra; o  $V_2$  o volume, em ml, de tiosulfato de sódio gasto na titulação e E a massa, em g, de gesso usada.

Os métodos seguintes são os que vão ser estudados pormenorizadamente, pois são aqueles que ainda não estão implementados no laboratório [1].

#### **2.4.6. Determinação do pH**

O método usado foi retirado do ‘VGB PowerTech – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of the pH value’ e o seu procedimento pode ser consultado no anexo 8.

A determinação do pH é realizada através de um medidor de pH, que é constituído por um eletrodo acoplado a um potenciométrico, aparelho que mede a diferença de potencial, o eletrodo quando inserido na amostra liberta uma tensão em milivolts que são convertidos numa escala de pH.

O medidor de pH deve ser calibrado regularmente com soluções de referência, essas soluções tem a função de aferir o eletrodo, atenuando as variações de valores de pH. Existem diversas soluções de calibração, com diversos valores de pH, para a calibração do aparelho devem ser usadas várias soluções de calibração que compreendam o valor normalmente medido na amostra.

A amostra de gesso é dissolvida com água pura (Millipore), é agitada durante um algum tempo e posteriormente filtrada. O valor de pH é dado diretamente pelo aparelho, sem necessidade de efetuar qualquer cálculo, no entanto aconselha-se a realização de duas leituras, sendo o valor aceite a média dos dois resultados obtidos.

#### **2.4.7. Determinação do Teor de Magnésio e do Teor de Sódio**

Para a realização destes dois ensaios é necessário preparar a amostra. O ‘VGB PowerTech – Instruction sheet: Analysis of FGDP gypsum’ indica-nos duas formas dessa preparação, os seus procedimentos encontram-se no anexo 9. Em seguida serão descritas, resumidamente, estas duas formas de preparação nomeando as diferenças entre ambas.

A primeira forma, designada por Extrato Aquoso – solução A2, consiste na dissolução de 50 g de gesso seco com água desmineralizada quente, a qual fica em repouso durante um curto espaço de tempo, após o que é transferida para um balão volumétrico e posteriormente filtrada. A segunda forma, denominada por Extrato Aquoso Alternativo – solução A3, consiste na dissolução de 1 g de gesso seco com água desmineralizada, solução esta que é colocada, durante um certo tempo, em ebulição, e posteriormente filtrada [8].

A discussão e conclusão sobre qual a forma de preparação da amostra a utilizar é descrita no capítulo seguinte.

Os procedimentos da determinação do teor de magnésio e do teor de sódio são, também, descritos pormenorizadamente, respetivamente, nos anexos 10 e 11.

Estes dois métodos apresentam o mesmo princípio, ou seja, a mesma técnica, a Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA).

A Espectrofotometria Atómica é uma técnica que determina a composição elementar de um analito pelo seu eletromagnetismo ou espectro de massa. Existem três métodos analíticos amplamente aceites: absorção atómica, emissão atómica e espectrometria de massa, sendo as técnicas mais comuns hoje em dia, as seguintes:

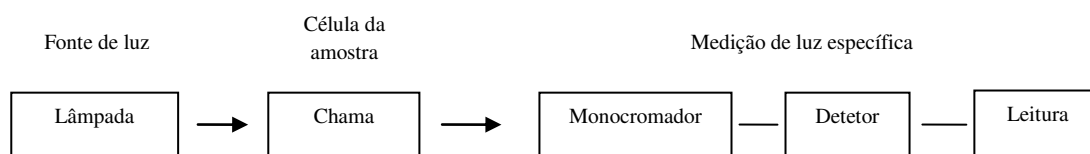
- Espectrofotometria de Absorção Atómica de Chama;
- Espectrofotometria de Absorção Atómica em forno de Grafite;
- Espectrofotometria de Emissão Atómica por Plasma Acoplado Indutivamente; e
- Espectrofotometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente.

Neste trabalho a técnica utilizada foi a Espectrofotometria de Absorção Atómica de Chama.

A Absorção Atómica ocorre quando um átomo no estado fundamental absorve energia sob a forma de luz de um comprimento de onda específico e é elevado para um estado excitado. A quantidade de energia de luz absorvida num comprimento de onda irá

aumentar à medida que o número de átomos do elemento selecionado aumenta no campo ótico. A relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração de analitos nas normas conhecidas podem ser usadas para determinar as concentrações de amostra desconhecida, medindo a quantidade de luz que absorvem.

Para realizar a EAA é necessária uma fonte de luz primária, uma fonte de átomo, um monocromador para isolar o comprimento de onda específico da luz a ser medida, um detetor para medir com precisão a luz, eletrónica para processar o sinal de dados e um visor de dados ou sistema de informação para mostrar os resultados (Fig. 6). A fonte de luz normalmente utilizada é uma lâmpada de cátodo oco (HCL – Hollow Cathode Lamp) ou uma lâmpada de descarga sem elétrodo (EDL - Electrodeless Discharge Lamp).



**Figura 6:** Esquema da Espectrofotometria de Absorção Atômica [9]

A fonte de átomos utilizados deve produzir átomos de analito livre na amostra. A fonte de energia para a produção de átomos livres é o calor, mais comum na forma de uma chama de ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno. A amostra é introduzida como um aerossol para a chama pelo sistema de amostragem-introdução constituído por uma câmara de nebulização e de pulverização. A cabeça de queimador está alinhado de tal modo que o feixe de luz que passa através da chama, onde a luz é absorvida [9].



**Figura 7:** Esfetrofotômetro de Absorção Atômica (Foto tirada a 17/07/2013)

O manuseamento do Esfetrofotômetro de Absorção Atômica (Fig. 7) é descrito pormenorizadamente no anexo 12.

#### 2.4.7.1. Determinação do Teor de Magnésio

Para a determinação do teor de magnésio por EAA é necessário a preparação de uma série de soluções de calibração, conforme a tabela 8.

**Tabela 8:** Valores da concentração dos padrões de Magnésio e respetivo volume da solução C a usar na sua preparação

Conc. Padrões Magnésio (mg/l)	Volume Solução C (ml)
0.1	1
0.2	2
0.3	3
0.4	4
0.5	5

A solução C, que apresenta uma concentração de 10 mg de Mg /l, foi devidamente preparada a partir de uma solução padrão de Magnésio de 1000 mg /l.

A cada solução de calibração é adicionada uma certa quantidade de Óxido de Lantânio.

Relativamente à amostra, é retirada uma certa quantidade da solução A2 ou A3 e igualmente adicionado Óxido de Lantânio. De igual forma, é preparado um branco, solução composta por todos os reagentes sendo a amostra substituída por água desmineralizada.

O branco, as soluções de calibração e as amostras são lidas no Espectrofotómetro de Absorção Atómica a 285.2 nm.

O teor de magnésio é determinado pela equação 40, tendo em conta que a razão entre as massas moleculares do MgO e Mg é 1.65827607:

$$\text{Mg}(\%) = \frac{\beta \times 100 \times 0.500 \times 1.65827607 \times 100 \left( \frac{\text{mg.ml.l}}{\text{l.ml.mg}} \right)}{V_0 \times E} = \frac{\beta \times 8291.38035}{V_0 \times E} \quad (40)$$

onde  $\beta$  é o valor lido no instrumento;  $V_0$  o volume, em ml, da solução A2 ou A3 usado; e E a massa, em mg, de gesso usada. O fator 0.500 é substituído por 0.250 caso se use a solução A3 em substituição da solução A2.

#### 2.4.7.2. Determinação do Teor de Sódio

Na determinação do teor de sódio por EAA é necessário, igualmente, a preparação de uma série de soluções de calibração, conforme a tabela 9.

**Tabela 9:** Valores da concentração dos padrões de Sódio e respetivos volumes a usar da solução C na sua preparação

Conc. Padrões Sódio (mg/l)	Volume Solução C (ml)
0.1	1
0.3	3
0.5	5
1.0	10

A solução C, que apresenta uma concentração de 10 mg de Na /l, foi devidamente preparada a partir de uma solução padrão de Sódio de 1000 mg /l.

A cada solução de calibração é adicionada uma certa quantidade de Cloreto de Césio e Ácido Clorídrico.

Relativamente à amostra, é retirada uma certa quantidade da solução A2 ou A3 e igualmente adicionado Cloreto de Césio e Ácido Clorídrico. De igual forma, é preparado um branco, substituindo a amostra por água desmineralizada.

O branco, as soluções de calibração e as amostras são lidas no Espectrofotómetro de Absorção Atómica a 589 nm.

O teor de sódio é determinado pela equação 41, tendo em conta que a razão entre as massas moleculares do  $\text{Na}_2\text{O}$  e Na é 1.34796782:

$$\text{Na}(\%) = \frac{\beta \times 100 \times 0.500 \times 1.34796782 \times 100}{V_0 \times E} \left( \frac{\text{mg.ml.l}}{\text{l.ml.mg}} \right) = \frac{\beta \times 6739.8391}{V_0 \times E} \quad (41)$$

onde  $\beta$  é o valor lido no instrumento;  $V_0$  o volume, em ml, da solução A2 ou A3 usado; e E a massa, em mg, de gesso usada. O fator 0.500 é substituído por 0.250 caso se use a solução A3 em substituição da solução A2 [8].



### 3. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados das análises efetuadas ao longo do estágio, de realçar a validação dos métodos de ensaio que ainda não estão implementados.

#### 3.1. Densidade da Pasta de Calcário

Na determinação da densidade da pasta de calcário é necessário realizar dois ensaios por cada amostra, sendo o valor real da densidade a média dos dois ensaios. Na tabela 10 são apresentados os resultados obtidos numa amostra escolhida ao acaso:

**Tabela 10:** Dados para o cálculo da densidade de uma amostra de pasta de calcário

Ensaio	Peso do balão (g)	Peso do balão com água (g)	Peso do balão com amostra (g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Média Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>A</b>	54,2563	111,7023	126,0825	1,247	1,248
<b>B</b>	56,1812	113,6480	128,0663	1,248	

De seguida é apresentado um cálculo demonstrativo para um dos ensaios, de acordo com a equação 33, sabendo que a temperatura da água desmineralizada era de 24 °C correspondendo a uma densidade relativa de 0,99732 g/cm<sup>3</sup>:

$$\rho = \frac{(126,0825 - 54,2563)}{(111,7023 - 54,2563)} \times 0,99732 = 1,247 \text{ g / cm}^3$$

Com o valor calculado da densidade dos dois ensaios, calcula-se a média:

$$\rho = \frac{1,247 + 1,248}{2} = 1,248 \text{ g / cm}^3$$

O valor da densidade para esta amostra encontra-se entre valores limites, que são de 1,220 a 1,250 g/cm<sup>3</sup>.



A densidade da pasta de calcário é determinada sempre que se produz gesso. Existem dois moinhos, sendo a amostra de cada um independente, o que implica a determinação da densidade em cada moinho. Na tabela 11 apresentam-se as médias mensais da densidade da pasta de calcário, relativamente aos meses em que se realizou o estágio, no anexo 13 podem-se consultar todos os resultados obtidos.

**Tabela 11:** Valores médios mensais da densidade da pasta de calcário no moinho 1 e 2

	Moinho 1		Moinho 2	
	Número de amostras	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Número de amostras	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Fevereiro</b>	5	1,189	4	1,245
<b>Março</b>	1	1,210	2	1,269
<b>Abril</b>	2	1,145	1	1,214
<b>Maio</b>	4	1,238	3	1,264
<b>Junho</b>	4	1,213	3	1,266
<b>Julho</b>	4	1,230	2	1,252

Os valores, na sua maioria, não se encontram dentro dos limites de referência, verificando-se, no entanto, que o seu desvio é insignificante. A título de exemplo o valor obtido que se afasta mais dos limites desse intervalo, neste caso ao limite inferior, foi no mês de Abril para o moinho 1, com um valor de 0.075.

$$e = |V_m - V_e| = |1,145 - 1,250| = 0,075$$

### 3.2. Densidade, pH e condutividade da pasta aquosa de gesso

Os valores do pH e da condutividade são dados diretamente pelo instrumento utilizado, não sendo necessário efetuar qualquer cálculo, relativamente à densidade o seu cálculo é feito de forma igual à demonstrada no ponto 3.1. Na tabela 12 estão indicadas as médias mensais dos valores de pH, condutividade e densidade obtidos nos dois absorvedores, todos os resultados podem ser consultados no anexo 14 e 15.

**Tabela 12:** Valores médios mensais de pH, condutividade e densidade da pasta aquosa de gesso dos dois absorvedores

		Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho
Absorvedor 1	Número de amostras	8	2	1	9	8	10
	pH	5,4	5,8	5,9	5,3	5,6	5,7
	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	12,01	12,15	6,30	12,43	19,15	22,94
	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	1,117	1,105	1,095	1,118	1,107	1,091
Absorvedor 2	Número de amostras	7	4	2	9	7	4
	pH	5,6	5,3	5,1	5,5	5,6	5,5
	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	12,29	11,88	9,10	12,67	19,40	22,45
	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	1,118	1,110	1,113	1,105	1,107	1,096

Como referido anteriormente, os valores de referência do pH nos absorvedores está compreendido entre o 4,5 e 5,2, os valores obtidos encontram-se ligeiramente superiores, sendo o valor máximo encontrado de 5,9. Quanto à densidade, esta deve se encontrar entre 1,110 e 1,130  $\text{g/cm}^3$ , o que nem sempre se verifica, tendo-se encontrado o valor de 1,091  $\text{g/cm}^3$  como o mais afastado desse intervalo.

### 3.3. Condutividade da água de lavagem do gesso

A condutividade da água de lavagem é também um resultado direto e as médias mensais estão descritas na tabela 13:

**Tabela 13:** Valores médios mensais da condutividade da água de lavagem do gesso dos dois absorvedores

		Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho
<b>Grupo 1</b>	<b>Número de amostras</b>	8	1	1	9	5	10
	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	620	723	555	740	753	495
<b>Grupo 2</b>	<b>Número de amostras</b>	5	3	2	8	3	6
	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	669	640	606	754	821	583

### 3.4. Parâmetros de Qualidade do Gesso

Os parâmetros de qualidade vão ser analisados em separado nos subcapítulos seguintes, no entanto todos os resultados obtidos ao longo do estágio podem ser consultados no anexo 16.

#### 3.4.1. Humidade do gesso

A humidade do gesso é determinada pela equação 34, em seguida é apresentado um exemplo do cálculo efetuado.

Como na maioria dos ensaios, são realizados dois ensaios por amostra (Tab. 14), sendo o resultado final a média de ambos os valores. Escolhendo uma amostra ao acaso:

**Tabela 14:** Dados para o cálculo da humidade do gesso

<b>Ensaio</b>	<b>m<sub>caixa de petri</sub> (g)</b>	<b>m<sub>caixa de petri + gesso húmido</sub> (g)</b>	<b>m<sub>caixa de petri + gesso seco</sub> (g)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>Média da Humidade (%)</b>
<b>1</b>	47,4190	67,5850	65,8967	8,37	8,43
<b>2</b>	47,2291	67,3120	65,6067	8,49	

onde:

$$\text{Humidade} = \frac{(67,5850 - 65,8967)}{(67,5850 - 47,4190)} \times 100 = 8,37\%$$

$$\text{Humidade} = \frac{8,37 + 8,49}{2} = 8,43\%$$

O valor determinado encontra-se dentro dos limites de referência, sendo inferior a 10%. As médias mensais são apresentadas na tabela 15 sendo os cálculos efetuados da forma anteriormente demonstrada.

**Tabela 15:** Valores médios mensais da humidade do gesso

	Grupo 1		Grupo 2	
	Nº de amostras	Humidade (%)	Nº de amostras	Humidade (%)
<b>Fevereiro</b>	8	6,38	5	6,40
<b>Março</b>	1	6,30	3	6,07
<b>Abril</b>	1	5,16	2	6,08
<b>Maio</b>	9	6,30	8	6,92
<b>Junho</b>	5	6,15	3	6,20
<b>Julho</b>	10	5,98	6	6,34

Os valores, tanto para o grupo 1 como para o grupo 2, verificaram também cumprir os limites de referência.

### 3.4.2. Pureza do gesso

A pureza é outra das características essenciais à qualidade do gesso e deverá ser superior a 95%, para a determinar é necessário calcular previamente o grau de cristalização da água, KW, (equação 35) e a partir deste obter o grau de pureza, R°, (equação 36). Em seguida são apresentados os cálculos para uma amostra escolhida ao acaso:

**Tabela 16:** Dados para o cálculo do grau de cristalização da água e do grau de pureza do gesso

Ensaio	m <sub>cadinho</sub> (g)	m <sub>cadinho + gesso</sub> húmido (g)	m <sub>cadinho +</sub> gesso seco (g)	KW (%)	R° (%)	Média do R° (%)
1	17,5009	20,5049	19,8862	20,60	98,43	98,7
2	20,7637	23,7670	23,1455	20,69	98,87	

Em que:

$$KW = \frac{(20,5049 - 19,8862)}{(20,5049 - 17,5009)} \times 100 = 20,60\%$$

$$R^\circ = \frac{20,60}{20,9275} \times 100 = 98,43\%$$

$$R^\circ = \frac{98,43 + 98,87}{2} = 98,7\%$$

Na tabela 17 encontram-se as médias mensais dos valores da pureza, valores esses, que se encontram maioritariamente dentro do valor de referência. A pureza é determinada quinzenalmente, tal como todos os parâmetros de qualidade estudados de seguida.

**Tabela 17:** Valores médios mensais do grau de pureza do gesso dos dois grupos

	Grupo 1		Grupo 2	
	Nº de amostras	Pureza	Nº de amostras	Pureza
<b>Fevereiro</b>	2	98,7	2	98,3
<b>Março</b>	1	96,4	1	96,1
<b>Abril</b>	1	91,9	1	96,7
<b>Maió</b>	3	95,5	3	95,2
<b>Junho</b>	2	96,4	1	94,3
<b>Julho</b>	2	95,2	2	95,6

No mês de Abril para o grupo 1 o valor da pureza obtido foi o que se desviou mais ao limite de referência, provavelmente devido a causas de estabilidade no processo de produção.

### 3.4.3. Cloretos no gesso

O teor de cloretos, como referido anteriormente, é determinado através de uma titulação, sendo o cálculo de acordo com a equação 37 e demonstrado de seguida.

**Tabela 18:** Dados para o cálculo do teor de cloretos no gesso

Ensaio	m <sub>gesso</sub> (g)	V <sub>gasto na titulação do branco</sub> (ml)	V <sub>gasto na titulação da amostra</sub> (ml)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Média dos Cl <sup>-</sup> (ppm)
1	5,0193	4,45	4,4	19,84	19,9
2	5,0027	4,45	4,4	19,90	

$$\text{Cl}^{-} = \frac{8862,5(4,45 - 4,4)}{4,45 \times 5,0193} = 19,84 \text{ ppm}$$

$$\text{Cl}^{-} = \frac{19,84 + 19,90}{2} = 19,9 \text{ ppm}$$

**Tabela 19:** Valores médios mensais do teor de cloretos do gesso dos dois grupos

	Grupo 1		Grupo 2	
	Nº de amostras	Cl <sup>-</sup> (pp)	Nº de amostras	Cl <sup>-</sup> (pp)
Fevereiro	2	19,5	2	48,1
Março	1	9,4	1	37,3
Abril	1	21,3	1	56,6
Maior	3	22,4	3	28,9
Junho	2	37,1	1	6,8
Julho	2	15,8	2	82,2

O teor de cloretos deve ser inferior a 100 ppm, o que se verifica em todos os valores apresentados das amostras recolhidas.

#### 3.4.4. Carbonatos no gesso

O teor de carbonatos deve ser inferior a 1%, o cálculo, de acordo com a equação 38, será demonstrado na tabela 20, tal como os valores das médias mensais.

**Tabela 20:** Dados para o cálculo do teor de carbonatos no gesso

Ensaio	m <sub>gesso</sub> (g)	V <sub>HCL</sub> adicionado (ml)	V <sub>NaOH</sub> gasto na titulação (ml)	CaCO <sub>3</sub> (%)	Média de CaCO <sub>3</sub> (%)
1	1,0020	20,0	19,9	0,05	0,08
2	1,0040	20,0	19,8	0,10	

$$\text{CaCO}_3 = \frac{0,5(20,0 - 19,9)}{1,0020} = 0,05$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{0,05 + 0,10}{2} = 0,08\%$$

**Tabela 21:** Valores médios mensais do teor de carbonatos no gesso dos dois grupos

	Grupo 1		Grupo 2	
	Nº de amostras	CaCO <sub>3</sub> (%)	Nº de amostras	CaCO <sub>3</sub> (%)
<b>Fevereiro</b>	2	0,05	2	0,11
<b>Março</b>	1	0,00	1	0,09
<b>Abril</b>	1	0,09	1	0,02
<b>Mai</b>	3	0,18	3	0,19
<b>Junho</b>	2	0,16	1	0,20
<b>Julho</b>	2	0,28	2	0,17

Como se verifica todos os valores (Tab. 21) estão dentro do valor de referência.

### 3.4.5. Sulfitos no gesso

Através da equação 39 é determinado o teor de sulfitos no gesso, valor esse que deve ser inferior a 0,5%. De seguida, na tabela 22 e 23, encontram-se os valores das médias mensais do teor de sulfitos no gesso, tal como um exemplo de cálculo da sua determinação.

**Tabela 22:** Dados para o cálculo do teor de sulfitos no gesso

Ensaio	m <sub>gesso</sub> (g)	V <sub>I2</sub> adicionado (ml)	V <sub>Na2O3.5H2O</sub> gasto na titulação (ml)	CaSO <sub>3</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O (%)	Média de CaSO <sub>3</sub> .1/2H <sub>2</sub> O (%)
1	1,0054	2,0	1,3	0,45	0,42
2	1,0012	2,0	1,4	0,39	

$$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{0,6458(2,0 - 1,3)}{1,0054} = 0,45\%$$

$$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{0,45 + 0,39}{2} = 0,42\%$$

**Tabela 23:** Valores médios mensais do teor de sulfitos no gesso dos dois grupos

	Grupo 1		Grupo 2	
	Nº de amostras	CaSO <sub>3</sub> .1/2H <sub>2</sub> O (%)	Nº de amostras	CaSO <sub>3</sub> .1/2H <sub>2</sub> O (%)
<b>Fevereiro</b>	2	0,39	2	0,36
<b>Março</b>	1	0,36	1	0,36
<b>Abril</b>	1	0,34	1	0,38
<b>Mai</b>	3	0,50	3	0,42
<b>Junho</b>	2	0,42	1	0,36
<b>Julho</b>	2	0,49	2	0,59

Os valores de teor de sulfitos no gesso encontram-se na maioria dentro do valor de referência, à exceção do valor de 0,59%.



### 3.4.6. O pH do gesso

O medidor de pH é um instrumento já verificado e calibrado regularmente, no LQCTP, com padrões compreendidos entre o 2 e o 12, não sendo por isso necessário descrever o seu processo de calibração.

Para a determinação do pH do gesso foram realizados alguns estudos, como a utilização de água pura ou água desmineralizada e o uso ou não da filtração da mesma. Os resultados encontram-se nas tabelas 24 e 25.

**Tabela 24:** Valores de pH obtidos nos diversos métodos de preparação da amostra de gesso

Ensaio	Massa (g)	Água	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH c/ separação	Temp. (°C)	pH c/ filtração
1	10,0137	Desmineralizada	23,7	6,37	23,7	6,53	23,5	4,19
2	10,0066		23,4	6,70	23,4	6,70	23,6	4,04
3	10,0087		23,5	6,57	23,5	6,60	23,6	4,17
4	10,0031		23,6	6,76	23,7	6,68	23,6	4,07
5	10,0092	Pura (Millipore)	23,6	6,57	23,5	6,70	23,5	4,08
6	10,0087		23,7	6,70	23,8	6,76	23,7	4,07
7	10,0091		23,5	6,72	23,5	6,75	23,6	4,18
8	10,0037		23,7	6,92	23,7	6,85	23,7	4,04

**Tabela 25:** Valores de pH obtidos com o uso de água desmineralizada ou com água pura

Amostra	Massa (g)	Água	Temp (°C)	pH	Temp (°C)	pH c/sep.	Temp (°C)	pH c/ filt.
<b>762(1)</b>	10,0137	Desmineraliza da	23,7	6,37	23,7	6,53	23,5	4,19
<b>762'(1)</b>	10,0066		23,4	6,70	23,4	6,70	23,6	4,04
<b>762(2)</b>	10,0087		23,5	6,57	23,5	6,60	23,6	4,17
<b>762'(2)</b>	10,0031		23,6	6,76	23,7	6,68	23,6	4,07
<b>762(3)</b>	10,0092	Pura (Millipore)	23,6	6,57	23,5	6,70	23,5	4,08
<b>762'(3)</b>	10,0087		23,7	6,70	23,8	6,76	23,7	4,07
<b>762(4)</b>	10,0091		23,5	6,72	23,5	6,75	23,6	4,18
<b>762'(4)</b>	10,0037		23,7	6,92	23,7	6,85	23,7	4,04
<b>Média</b>				6,66		6,70		4,11

Como se pode verificar na tabela 25, a utilização de água pura (Millipore) ou de água desmineralizada é praticamente indiferente, obtendo-se resultados relativamente próximos com a utilização de uma ou outra água, no entanto utilizaremos a água pura (Millipore) por ser a recomendada no “VGB PowerTech – Instruction sheet: Analysis of FGDP Gypsum: Determination of the pH value”.

A água pura - Millipore - é uma água que apresenta uma condutividade baixa, de preferência inferior a 0.08  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Relativamente à filtração ou não da amostra para determinação do pH, foram realizados três estudos, um em que a medição foi feita sem qualquer separação das partículas de gesso depois da sua dissolução com a água, outro em que foi separado a maior parte das partículas, através de uma decantação simples e outro em que a amostra foi filtrada depois da sua dissolução em água. Os resultados podem ser consultados na tabela 24 onde se verifica que nos dois primeiros estudos os resultados são semelhantes, no entanto, quando se efetuou a filtração o valor do pH diminui consideravelmente. O “VGB PowerTech – Instruction sheet” aconselha-nos a filtração e dado que os valores sem a mesma são diferentes, devido à presença das partículas de gesso que não se dissolveram, optou-se por realizar a filtração da amostra.

Para poder implementar qualquer método de ensaio é necessário realizar alguns estudos, estudos esses de acordo com o subcapítulo 2.6. No entanto não foi possível realizar todos esses estudos, pois não se conseguiram valores obtidos por outro analista nem por outro laboratório, no entanto foram realizados os que mais interessavam, como a verificação da adequabilidade da gama de trabalho, da linearidade das curvas de calibração, a existência ou não de outliers e o cálculo do desvio-padrão, da repetibilidade dos limites de deteção e quantificação.

Foram realizadas quinze ensaios cujos resultados se encontram na tabela 26.

**Tabela 26:** Dados para o cálculo do desvio padrão na determinação do valor de pH do gesso

Ensaio	Massa (g)	Temperatura (°C)	pH ( $x_i$ )		$(x_i - \bar{x})^2$
1	10,0027	22,7	4,16		0,0035
2	10,0077	22,6	4,15		0,0024
3	10,0017	22,7	4,19		0,0080
4	10,0049	22,7	4,20		0,0099
5	10,0054	22,5	4,20		0,0099
6	10,0012	22,5	4,12		0,0004
7	10,0016	22,4	4,05		0,0026
8	10,0021	22,3	4,10		0,0000
9	10,0009	22,3	4,08		0,0004
10	10,0020	22,2	4,07		0,0009
11	10,0021	22,4	4,06		0,0017
12	10,0076	21,5	3,97		0,0171
13	10,0054	21,6	4,05		0,0026
14	10,0045	21,5	4,06		0,0017
15	10,0065	23,1	4,05		0,0026
		<b>Média ( <math>\bar{x}</math> )</b>	4,10	<b>Soma</b>	0,0635

A partir destes quinze ensaios foi calculado o desvio padrão, cujo cálculo de acordo com a equação 9, se apresenta de seguida, sendo que na tabela 26 já se encontram alguns dados úteis à determinação do desvio padrão.

$$s = \sqrt{\frac{0,0635}{(15-1)}} = 0,07$$

No entanto existe um valor de pH que parece estar distante dos restantes e é necessário verificar se se trata de um outlier ou não. Para tal utiliza-se a equação 10:

$$Q = \frac{|3,97 - 4,05|}{(4,20 - 3,97)} = 0,348$$

Para um nível de confiança de 95% o Q crítico é de 0,384, o Q calculado é inferior a este, não sendo, portanto, um outlier.

Como não existem outliers o desvio padrão calculado anteriormente é o correto, e a partir deste, é então calculada a repetibilidade (equação 32) para um nível de confiança de 95%:

$$r = 2,8 \times 0,07 = 0,2$$

A repetibilidade é útil, uma vez que determina aceitação ou não de duas determinações efetuadas na mesma amostra. O resultado é aceite se  $|x_i - x_{i-1}| \leq r$ .

#### 3.4.7. Teor de magnésio e sódio no gesso

Para a determinação do teor de magnésio e de sódio é necessário diversas soluções de calibração. Soluções essas preparadas a partir de ampolas com uma concentração de 1000 mg/l, tanto de sódio como de magnésio. A ampola é vertida para um balão de 1000 ml e este perfaz-se com água desmineralizada (**solução A**). A partir desta solução é feita uma outra (**solução B**), com uma concentração de 100 mg/l, de acordo com a equação seguinte, em que são retirados 10 ml da solução A e colocados num balão de 100 ml que se perfaz, igualmente, com água desmineralizada.

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \Leftrightarrow 1000\text{mg/l} \times V_i = 100\text{mg/l} \times 100\text{ml} \Leftrightarrow V_i = \frac{100 \times 100}{1000} = 10\text{ml}$$

É então feita uma solução C, de 10 mg/l, em que são retirados 10 ml da solução B e colocados num balão de 100 ml que se perfaz novamente com água desmineralizada.

Todos os cálculos de preparação de soluções de calibração são realizados de acordo com a equação anterior.

As soluções de calibração com as diferentes concentrações, de acordo com as tabelas 8 e 9, são feitas a partir da solução C de cada padrão, magnésio e de sódio.

### 3.4.7.1. Curva de calibração do Magnésio

Em primeiro lugar é necessário validar a gama de trabalho e para isso foi preciso fazer 10 leituras das soluções de calibração de menor e de maior concentração de magnésio, conforme a tabela 27.

**Tabela 27:** Valores das leituras efetuadas aos diferentes padrões de calibração do Magnésio

i	x <sub>i</sub>	y <sub>i,1</sub>	y <sub>i,2</sub>	y <sub>i,3</sub>	y <sub>i,4</sub>	y <sub>i,5</sub>	y <sub>i,6</sub>	y <sub>i,7</sub>	y <sub>i,8</sub>	y <sub>i,9</sub>	y <sub>i,10</sub>
1	0,1	0,049	0,050	0,050	0,052	0,049	0,051	0,048	0,051	0,049	0,048
2	0,2	0,103									
3	0,3	0,151									
4	0,4	0,206									
5	0,5	0,255	0,253	0,250	0,253	0,253	0,250	0,250	0,252	0,255	0,251

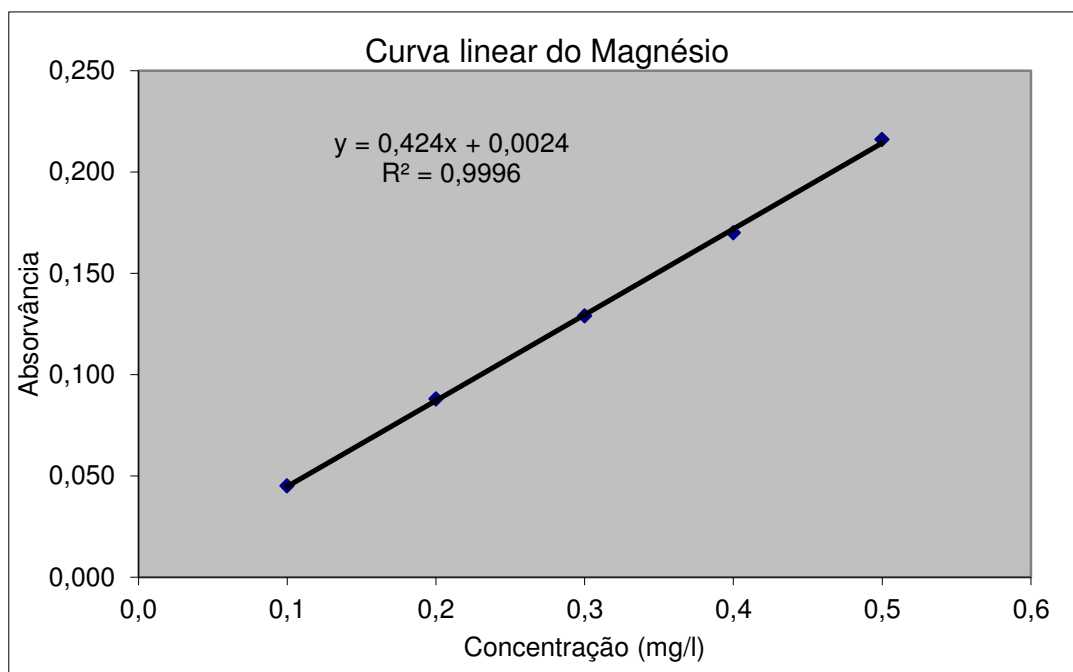
São então calculadas as variâncias associadas ao primeiro ( $S_1^2$ ) e último ( $S_5^2$ ) padrão de acordo com a equação 13:

$$S_1^2 = 1,79 \times 10^{-6} \quad \text{e} \quad S_5^2 = 3,73 \times 10^{-6}$$

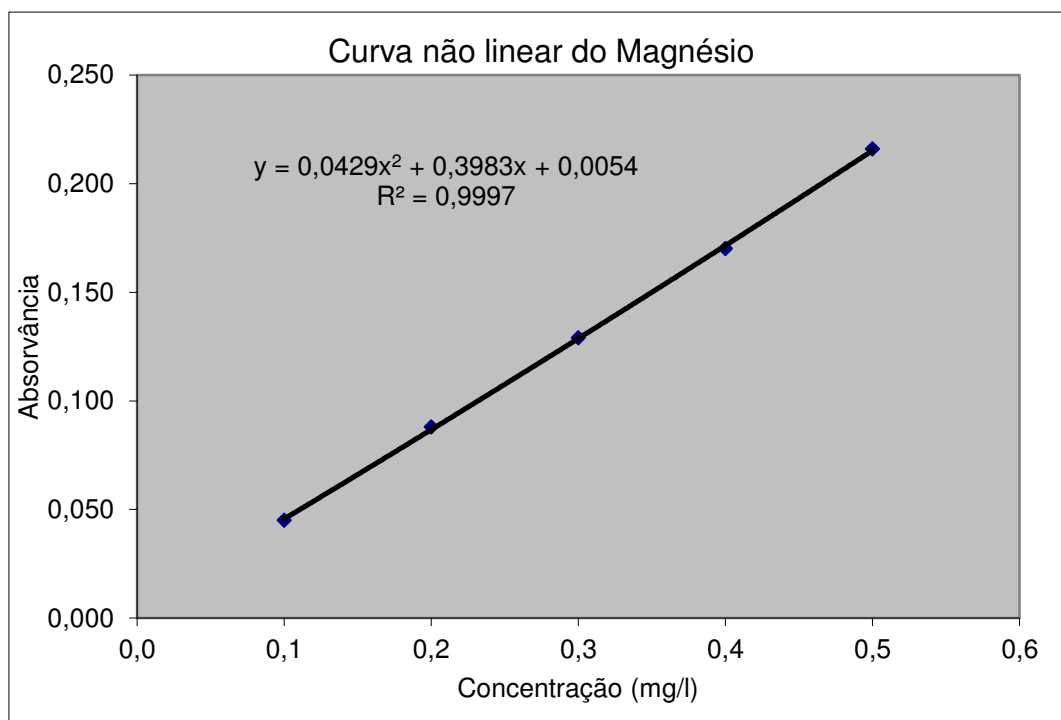
$$\text{como } S_5^2 \text{ é maior que } S_1^2, \text{ tem-se } PG = \frac{S_5^2}{S_1^2} = \frac{3,73 \times 10^{-6}}{1,79 \times 10^{-6}} = 2,084.$$

Ao consultar a tabela do anexo 19, verifica-se que o valor de F é de 3,18 para um nível de confiança de 95% e 9 graus de liberdade. Como PG é inferior a F estamos perante uma diferença de variâncias não significativa, o que nos indica que a gama de trabalho é adequada.

De seguida é necessário verificar a linearidade ou não da curva de calibração, e para tal é necessário calcular os desvios-padrão residuais conforme as equações 17 e 18. Para se efetuar esses cálculos é necessário também construir os gráficos das curvas de calibração linear e não linear (Figura 8 e 9).



**Figura 8:** Curva de calibração linear do Magnésio



**Figura 9:** Curva de calibração não linear do Magnésio

A partir das equações das retas obtidas nos gráficos 1 e 2 é possível construir a tabela 28 e partir dessa calcular então os desvios-padrão residuais, o DS e PG e assim avaliar a linearidade.

**Tabela 28:** Dados para o cálculo do desvio padrão residual da curva linear e da não linear do Magnésio

		Linear		Não linear	
Xi	yi,1	y1	(yi,1-y1) <sup>2</sup>	y2	(yi,1-y2) <sup>2</sup>
0,1	0,045	0,0448	4x10 <sup>-8</sup>	0,045659	4,34x10 <sup>-7</sup>
0,2	0,088	0,0872	6,4x10 <sup>-7</sup>	0,086776	1,5x10 <sup>-6</sup>
0,3	0,129	0,1296	3,6x10 <sup>-7</sup>	0,128751	6,2x10 <sup>-8</sup>
0,4	0,170	0,172	4x10 <sup>-6</sup>	0,171584	2,51x10 <sup>-6</sup>
0,5	0,216	0,2144	2,56x10 <sup>-6</sup>	0,215275	5,26x10 <sup>-7</sup>
		Soma	7,6x10 <sup>-6</sup>	Soma	5,03x10 <sup>-6</sup>

$$S_{y/x} = 0,001592 \quad e \quad S_{y2} = 0,001586$$

$$DS = (5 - 2) \cdot 0,001591^2 - (5 - 3) \cdot 0,001586^2 = 2,56 \times 10^{-6}$$

$$PG = \frac{2,56 \times 10^{-6}}{0,001586^2} = 1,0177$$

Pela tabela do anexo 19 verificamos que F tem um valor de 5,05, logo PG é inferior a F, o que nos indica que a função de calibração é linear.

Através da folha de cálculo 'Microsoft Excel' (Tab. 29) obtemos dados importantes para os cálculos seguintes, sendo assim são apresentadas de seguida as tabelas obtidas pelo software.

**Tabela 29:** Folha de cálculo 'Microsoft Excel' para cálculos dos limites de quantificação e de deteção do Magnésio

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999789
Quadrado de R	0,999577
Quadrado de R ajustado	0,999437
Erro-padrão	0,001592
Observações	5

#### ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significância</i>
Regressão	1	0,017978	0,017978	7096,421	$3,69 \times 10^{-6}$
Residual	3	$7,6 \times 10^{-6}$	$2,53 \times 10^{-6}$		
Total	4	0,017985			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor P</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>
Interceptar	0,0024	0,001669	1,437702	0,246082	-0,00291	0,007713
Variável X 1	0,424	0,005033	84,24026	$3,69 \times 10^{-6}$	0,407982	0,440018



Com estes dados é possível calcular os limites de deteção e de quantificação de acordo com as equações 28 e 30, respetivamente:

$$LD = \frac{3,3 \times 0,001592}{0,424} = 0,0124 \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10 \times 0,001592}{0,424} = 0,0375$$

### 3.4.7.2. Curva de calibração do Sódio

De seguida será descrito de igual forma o estudo feito à curva de calibração do sódio.

**Tabela 30:** Valores das leituras efetuadas aos diferentes padrões de calibração do Sódio

i	xi	yi,1	yi,2	yi,3	yi,4	yi,5	yi,6	yi,7	yi,8	yi,9	yi,10
1	0,1	0,007	0,007	0,070	0,007	0,009	0,008	0,012	0,010	0,008	0,009
2	0,3	0,034									
3	0,5	0,060									
4	1,0	0,136	0,134	0,135	0,137	0,139	0,133	0,133	0,131	0,135	0,136

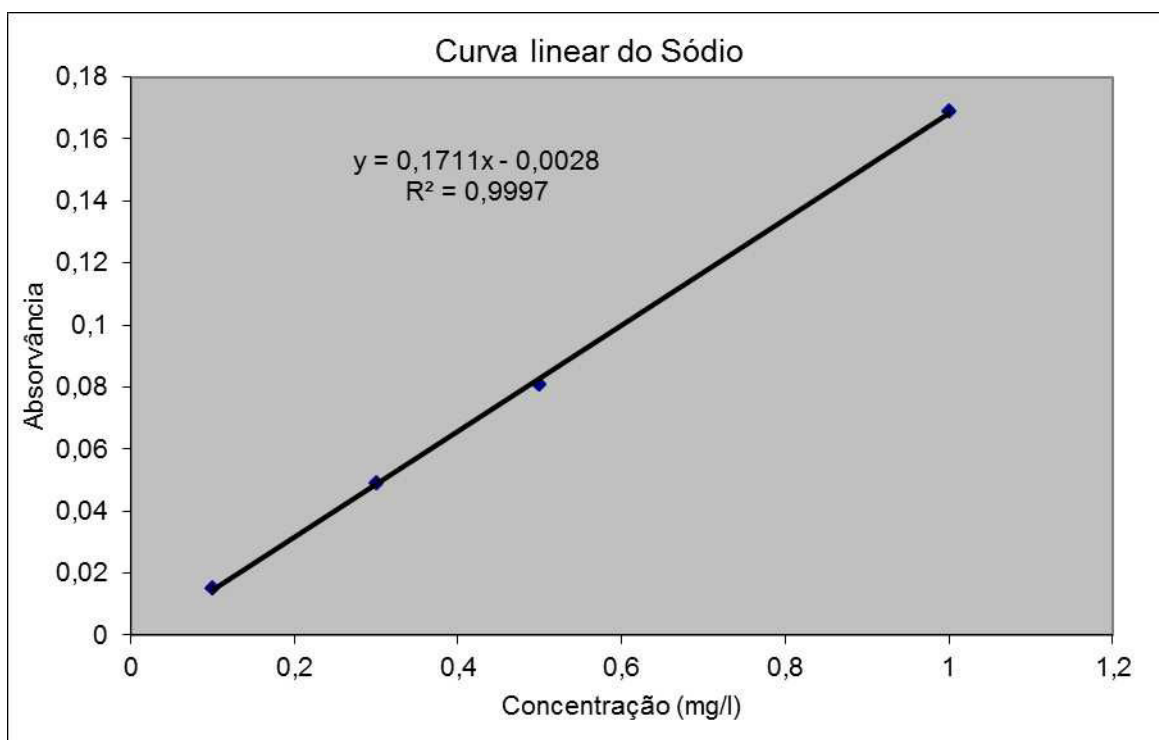
São então calculadas as variâncias associadas ao primeiro ( $S_1^2$ ) e último ( $S_4^2$ ) padrão de acordo com a equação 13:

$$S_1^2 = 2,68 \times 10^{-6} \quad \text{e} \quad S_4^2 = 5,21 \times 10^{-6}$$

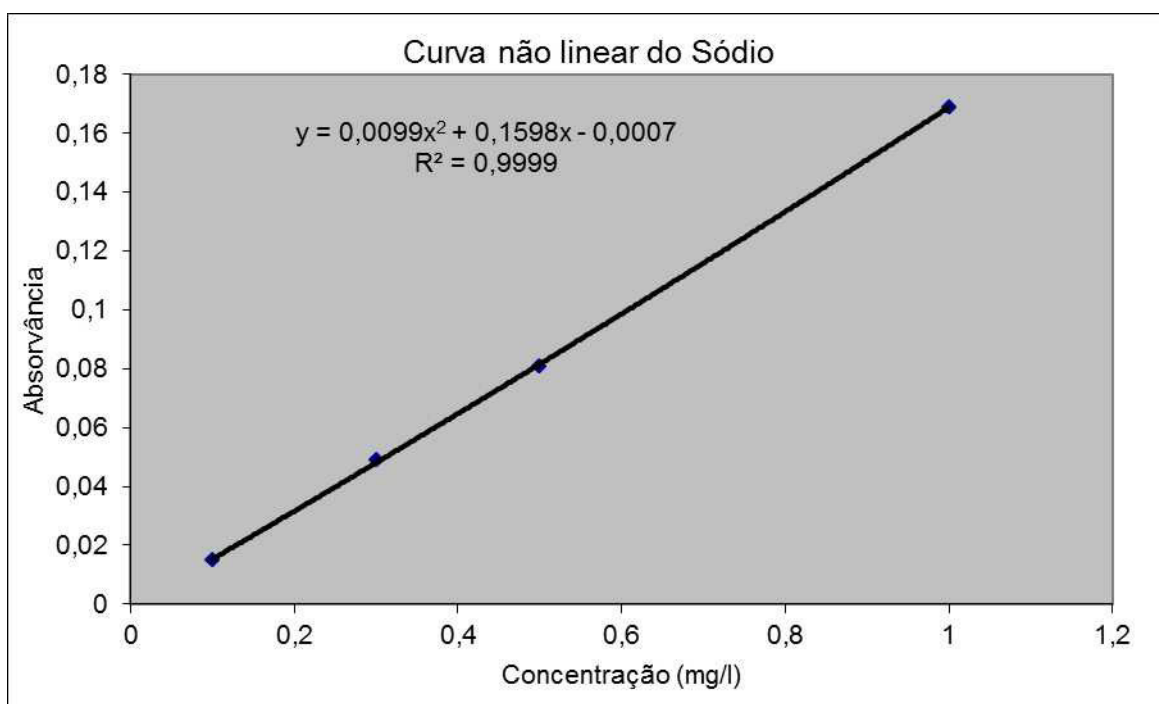
como  $S_4^2$  é maior que  $S_1^2$ , tem-se  $PG = \frac{S_4^2}{S_1^2} = \frac{5,21 \times 10^{-6}}{2,68 \times 10^{-6}} = 1,9440$ . Consultando a tabela

do anexo 19, verifica-se que o valor de F é, igualmente, de 6,39 para um nível de confiança de 95% e 9 graus de liberdade. Como PG é inferior a F estamos perante uma diferença de variâncias não significativa, o que nos indica que a gama de trabalho é adequada, tal como na curva de calibração do magnésio.

A verificação da linearidade ou não da curva de calibração para o Sódio é realizada através do mesmo procedimento para a curva de calibração do Magnésio. Os gráficos das curvas de calibração linear e não linear são apresentados nas Figuras 10 e 11.



**Figura 10:** Curva de calibração linear do Sódio



**Figura 11:** Curva de calibração não linear do Sódio

Após a construção dos gráficos anteriores é possível construir a tabela 31 e a partir desta calcular os desvios-padrão residuais, tal como o DS e PG e avaliar a linearidade.

**Tabela 31:** Dados para o cálculo do desvio padrão residual da curva linear e da não linear do Sódio

		Linear		Não linear	
xi	yi,1	y1	(yi,1-y1)^2	y2	(yi,1-y2)^2
0,1	0,015	0,01431	4,761x10 <sup>-7</sup>	0,015379	1,43641x10 <sup>-7</sup>
0,3	0,049	0,04853	2,209x10 <sup>-7</sup>	0,048131	7,55161x10 <sup>-7</sup>
0,5	0,081	0,08275	3,0625x10 <sup>-6</sup>	0,081675	4,55625x10 <sup>-7</sup>
1	0,169	0,1683	4,9x10 <sup>-7</sup>	0,169	7,70372x10 <sup>-34</sup>
		<b>Soma</b>	4,2495x10 <sup>-6</sup>	<b>Soma</b>	1,35443x10 <sup>-6</sup>

$$S_{y/x} = 0,001458 \quad e \quad S_{y_2} = 0,001164$$

$$DS = (4 - 2) \cdot 0,001458^2 - (4 - 3) \cdot 0,001164^2 = 2,90 \times 10^{-6}$$

$$PG = \frac{2,90 \times 10^{-6}}{0,001164^2} = 2,1404$$

Pela tabela do anexo 19 verificou-se que F tem um valor de 9,28, logo PG é inferior a F, o que nos indica que a função de calibração é linear.

Em baixo encontra-se os dados obtidos pelo software (Tab. 32) para o cálculo dos limites de deteção e de quantificação.

**Tabela 32:** Folha de cálculo ‘*Microsoft Excel*’ para cálculos dos limites de quantificação e de detecção do Sódio

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999838
Quadrado de R	0,999676
Quadrado de R ajustado	0,999514
Erro-padrão	0,001457
Observações	4

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significância</i>
Regressão	1	0,013095	0,013095	6168,318	0,000162
Residual	2	4,25x10 <sup>-6</sup>	2,12x10 <sup>-6</sup>		
Total	3	0,013099			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor P</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>
Interceptar	-0,00275	0,001265	-2,17665	0,161449	-0,0082	0,00269
Variável X 1	0,171061	0,002178	78,53864	0,000162	0,16169	0,180433

Pode-se então calcular os limites de detecção e quantificação, através das respectivas equações, 28 e 30:

$$LD = \frac{3,3 \times 0,001457}{0,171061} = 0,028 \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10 \times 0,001457}{0,171061} = 0,085$$

### 3.4.7.3. Preparação de amostras

Relativamente à preparação das amostras foi necessário determinar qual das duas formas se adequa ao nosso trabalho, para tal fez-se algumas leituras de diferentes amostras como mostra a tabela 33.

**Tabela 33:** Valores de Concentração e Percentagem de Magnésio e Sódio obtidos pelas duas formas de preparação da amostra

Amostra	Preparação	Massa (mg)	Magnésio		Sódio	
			C (mg/l)	% MgO	C (mg/l)	% Na <sub>2</sub> O
1	A2	50012,5	0,1	0,002	–	–
	A3	1002,2	0,0	0,0	–	–
2	A2	50000,3	–	–	0,7	0,002
	A3	1000,9	–	–	0,1	0,007
3	A2	50096,3	0,2	0,003	0,8	0,002
	A3	1001,3	0,0	0,0	0,3	0,020

Os cálculos da % dos Óxidos de Magnésio (MgO) e dos Óxidos de Sódio (Na<sub>2</sub>O) serão exemplificados no capítulo seguinte.

Como se verifica na tabela 33, a solução A3 não permite a quantificação do teor de magnésio, por ser utilizada uma quantidade de amostra demasiado pequena, sendo a sua concentração inferior ao limite de deteção. Por esta razão optou-se pela preparação de amostras com a solução A2.

#### 3.4.7.4. Quantificação do teor de magnésio

Recolhida uma amostra ao acaso, é necessário fazer quinze leituras a fim de se validar o método de ensaio, essas leituras encontram-se na tabela 34.

**Tabela 34:** Valores de concentração e percentagem de Magnésio e dados para o cálculo do seu desvio padrão

Ensaio	Massa (mg)	C (mg/l)	%MgO		$(x_i - \bar{x})^2$
1	50062,8	0,3	0,0050		$2,38658 \times 10^{-6}$
2	50062,8	0,2	0,0033		$1,23964 \times 10^{-8}$
3	50062,8	0,2	0,0033		$1,23964 \times 10^{-8}$
4	50058,4	0,3	0,0050		$2,38793 \times 10^{-6}$
5	50058,4	0,2	0,0033		$1,23316 \times 10^{-8}$
6	50058,4	0,2	0,0033		$1,23316 \times 10^{-8}$
7	50067,5	0,2	0,0033		$1,24657 \times 10^{-8}$
8	50067,5	0,2	0,0033		$1,24657 \times 10^{-8}$
9	50067,5	0,1	0,0017		$3,12473 \times 10^{-6}$
10	50010,0	0,2	0,0033		$1,16299 \times 10^{-8}$
11	50010,0	0,2	0,0033		$1,16299 \times 10^{-8}$
12	50010,0	0,2	0,0033		$1,16299 \times 10^{-8}$
13	50046,9	0,2	0,0033		$1,21632 \times 10^{-8}$
14	50046,9	0,2	0,0033		$1,21632 \times 10^{-8}$
15	50046,9	0,2	0,0033		$1,21632 \times 10^{-8}$
			<b>Média</b>	<b>Soma</b>	$8,04501 \times 10^{-6}$

De seguida apresenta-se um exemplo do cálculo da % de MgO de acordo com a equação 40.

$$\%MgO = \frac{0,3 \times 100 \times 0,500 \times 1,65827607 \times 100}{10 \times 50062,8} = 0,005\%$$

Não serão determinados os outliers, pois se eliminasse os valores diferentes do esperado estaria a dar apenas um valor à possível % de MgO. A partir destas quinze leituras é então calculado o desvio padrão e a repetibilidade do método, de acordo com as equações 9 e 32, respetivamente.

$$s = \sqrt{\frac{8,04501 \times 10^{-6}}{15 - 1}} = 0,0008$$

$$r = 2,8 \times 0,0008 = 0,002$$

### 3.4.7.5. Quantificação do teor de sódio

Para validação do método é necessário efetuar, igualmente, quinze leituras, cujos resultados se apresentam na tabela 35.

**Tabela 35:** Valores de concentração e percentagem do Sódio

Ensaio	m (mg)	C (mg/l)	% Na <sub>2</sub> O
1	50062,8	0,8	0,0022
2	50062,8	0,7	0,0019
3	50062,8	1,1	0,0030
4	50058,4	0,8	0,0022
5	50058,4	0,7	0,0019
6	50058,4	0,7	0,0019
7	50067,5	0,7	0,0019
8	50067,5	0,6	0,0016
9	50067,5	0,6	0,0016
10	50010,0	0,8	0,0022
11	50010,0	0,6	0,0016
12	50010,0	0,6	0,0016
13	50046,9	0,6	0,0016
14	50046,9	0,6	0,0016
15	50046,9	0,5	0,0013

A % de Na<sub>2</sub>O é determinada pela equação 41 e de seguida é apresentado um exemplo do mesmo.

$$\%Na_2O = \frac{0,8 \times 100 \times 0,500 \times 1,34796782 \times 100}{50 \times 50062,8} = 0,002\%$$

Como se verifica na tabela 35, a leitura do ensaio 3 apresenta um valor distante dos restantes, é necessário então verificar se se trata de um outlier.

$$Q = \frac{|0,0030 - 0,0022|}{(0,0030 - 0,0013)} = 0,4706$$

Pela tabela do anexo 18 verifica-se que o valor crítico é de 0,384, ou seja, inferior ao valor de Q calculado, o que indica que se está perante um outlier e que deverá ser eliminado. Os restantes cálculos serão efetuados depois desse valor ser retirado, como se pode ver na tabela seguinte:

**Tabela 36:** Valores de concentração e percentagem de Sódio e dados para o cálculo do seu desvio padrão

Ensaio	m (mg)	C (mg/l)	% Na <sub>2</sub> O	$(x_i - \bar{x})^2$
1	50062,8	0,8	0,0022	$1,33156 \times 10^{-7}$
2	50062,8	0,7	0,0019	$9,14888 \times 10^{-9}$
4	50058,4	0,8	0,0022	$1,33294 \times 10^{-7}$
5	50058,4	0,7	0,0019	$9,1806 \times 10^{-9}$
6	50058,4	0,7	0,0019	$9,1806 \times 10^{-9}$
7	50067,5	0,7	0,0019	$9,11506 \times 10^{-9}$
8	50067,5	0,6	0,0016	$3,01916 \times 10^{-8}$
9	50067,5	0,6	0,0016	$3,01916 \times 10^{-8}$
10	50010,0	0,8	0,0022	$1,34821 \times 10^{-7}$
11	50010,0	0,6	0,0016	$2,95496 \times 10^{-8}$
12	50010,0	0,6	0,0016	$2,95496 \times 10^{-8}$
13	50046,9	0,6	0,0016	$2,9961 \times 10^{-8}$
14	50046,9	0,6	0,0016	$2,9961 \times 10^{-8}$
15	50046,9	0,5	0,0013	$1,95747 \times 10^{-7}$
		<b>Média</b>	0,0018	<b>Soma</b>
				$8,13047 \times 10^{-7}$

A partir da tabela 36 será calculado o desvio padrão e a repetibilidade do método, conforme as equações 9 e 32, respetivamente.

$$s = \sqrt{\frac{8,13047 \times 10^{-6}}{14 - 1}} = 0,0003$$

$$r = 2,8 \times 0,0003 = 0,0008$$





## 4. Considerações Finais

Após a apresentação dos resultados e de algumas discussões feitas ao longo dos mesmos é importante realçar os aspetos mais relevantes deste trabalho.

Ao longo do estágio foi realizada, uma vasta quantidade de análises, análises essas de rotina no LQCTP e úteis a todo o processo de dessulfuração dos gases de combustão na Central Termoelétrica do Pego, e consequente produção de gesso.

Uma dessas análises é a determinação da densidade da pasta de calcário em que os valores obtidos se encontram fora do intervalo de referência, resultado este devido às paragens sucessivas do processo produtivo.

Relativamente à pasta aquosa de gesso, um dos parâmetros importantes é também a sua densidade, que apresenta valores igualmente próximos do intervalo de referência. Outro parâmetro a analisar é o pH, em que os seus valores estão um pouco acima do ideal, constatando-se ser esse desvio insignificante.

Quanto ao produto do processo de dessulfuração dos gases de combustão, o gesso, os parâmetros analisados no LQCTP são a humidade, em que todos os valores se encontram no intervalo ideal. A pureza, que à exceção de um valor, se encontra igualmente dentro do intervalo de referência, apenas existindo um valor que se afasta do intervalo de referência que poderá ser, novamente, explicado pela falta de estabilidade no funcionamento da Central, uma vez que esta teve períodos sem produzir eletricidade. Os teores de Carbonatos e Sulfitos no gesso são mais dois parâmetros analisados em que os seus valores se encontram dentro do intervalo de referência.

Por fim, e como objetivo principal deste estudo, está a determinação do pH e do teor de Magnésio e de Sódio no gesso.

Na determinação do pH foi necessário avaliar alguns métodos de preparação da amostra, sendo então escolhida a água pura ‘Millipore’ e a técnica de filtração, para que os resultados se apresentassem coerentes. Na realização dos 15 ensaios necessários para a validação do método não foram verificados a presença de outliers. No entanto, os valores

obtidos encontram-se abaixo dos valores ideais, e este será um ponto interessante a estudar oportunamente no LQCTP.

No que diz respeito ao teor de Magnésio e de Sódio, foi realizado um estudo mais pormenorizado do método a implementar, desde a calibração, à preparação das amostras e por fim à quantificação. Na calibração, e para ambos os elementos, verificou-se que a gama de trabalho escolhida era a adequada e que as curvas de calibração eram lineares. Determinaram-se os respetivos limites de deteção e de quantificação, sendo que para o Magnésio, o limite de deteção é de 0,0124 e o limite de quantificação de 0,0375, e para o Sódio, o limite de deteção é de 0,028 e o limite de quantificação é de 0,085. Com estes dados pode-se concluir que na preparação das amostras a solução ideal é a A2, uma vez que a A3 apresenta uma quantidade demasiadamente pequena de amostra não sendo sempre detetado a presença de Magnésio, principalmente.

Na quantificação e validação dos métodos de ensaio, foram realizados 15 ensaios, sendo que na determinação do Sódio detetou-se um outlier, valor esse que foi excluído dos restantes cálculos. Para finalizar o estudo foram determinados dois parâmetros, que serão úteis na validação dos resultados aquando da sua realização no laboratório, o desvio padrão e a repetibilidade. O desvio padrão do método de ensaio para o Magnésio é de 0,0008 e para o Sódio é de 0,0003, enquanto que para a repetibilidade o valor relativo ao Magnésio é de 0,002 e para o Sódio é de 0,0008.

## 5. Bibliografia/Webgrafia

- [1] Textos de apoio do Funcionamento da Central Termoelétrica do Pego. Central Termoelétrica do Pego, Abrantes (2012)
- [2] Sumário Segurança e Ambiente (2011)  
([http://www.tejoenergia.com/filecont/sumario\\_ambiental2011\\_alta.pdf](http://www.tejoenergia.com/filecont/sumario_ambiental2011_alta.pdf)) (26/03/2013)
- [3] LCPD-Tecnologias a implementar (<http://www.tejoenergia.com/index.asp?art=70>)  
(26/03/2013)
- [4] EURO GYPSUM “What is gypsum?”  
([http://www.eurogypsum.org/\\_Uploads/dbsAttachedFiles/whatisgypsum.pdf](http://www.eurogypsum.org/_Uploads/dbsAttachedFiles/whatisgypsum.pdf)) (18/03/2013)
- [5] FGD GYPSUM “Quality Criteria and Analysis Methods”  
([http://www.eurogypsum.org/\\_Uploads/dbsAttachedFiles/EUROGYPSUMBD2.pdf](http://www.eurogypsum.org/_Uploads/dbsAttachedFiles/EUROGYPSUMBD2.pdf))  
(07/02/2013)
- [6] Miller J.C. et Miller J.N., Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood (1993)
- [7] Castro A.F.R. e Cabrita L.J., Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, Relacre – Associação de Laboratórios Acreditados em Portugal (2000)
- [8] Analysis of FGD Gypsum. VGB PowerTech, Instruction Sheet. M701e, 2<sup>nd</sup> Edition, (2008)
- [9] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer, U.S.A. (1982)



## **ANEXOS**

### **Anexo 1: Determinação da densidade da pasta de calcário**

#### **1 - APLICAÇÃO**

Este procedimento é aplicável para a determinação de densidade da pasta aquosa de calcário.

#### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

EPRI

#### **3 –MATERIAL UTILIZADO**

- 3.1 Balões volumétricos com rolha de borracha de 100 ml (e 50 ml)
- 3.2 Balança com precisão
- 3.3 Sistema de filtração a vácuo (erlenmayer adequado para filtração a vácuo + bomba de vácuo + papel de filtro ou membrana filtrante + tubos de ligação de borracha)
- 3.4 Vidros de relógio
- 3.5 Esguicho com água desmineralizada
- 3.6 Estufa (a temperatura igual a 105 °C)
- 3.7 Exsicadores de sílica-gel

#### **4 - PROCEDIMENTO**

- 4.1. Secar um balão volumétrico de 100 ml na estufa, arrefecer no exsicador e pesá-lo; registar o seu peso como **A**.
- 4.2. Encher o balão com água desmineralizada até ao topo e colocar a rolha de borracha, tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha de ar; seguidamente, pesar e registar o seu valor como **B**.
- 4.3. No local de recolha, encher o balão volumétrico até ao cimo, com slurry de calcário (ou gesso), tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha presa no seu interior.
- 4.4. Lavar, limpar e secar o exterior do balão com a amostra e pesar; registar o valor como **C**.

4.5. Calcular densidade.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

$$\rho = \frac{(C - A)}{(B - A)} [\text{gcm}^{-3}]$$

Onde,

A – balão volumétrico vazio (g)

B – balão volumétrico cheio de água desmineralizada até ao topo (g)

C – balão volumétrico cheio de slurry até ao topo

## **Anexo 2: Determinação da densidade, do pH e da condutividade da pasta aquosa de gesso**

### **→ Densidade**

#### **1 - APLICAÇÃO**

Este procedimento é aplicável para a determinação de densidade da pasta aquosa de gesso.

#### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

EPRI – “Electric Power Research Institute” method D2 - “Slurry density”.

#### **3 –MATERIAL UTILIZADO**

- 3.1 Balões volumétricos de 50 mL com rolha;
- 3.2 Balança analítica;
- 3.3 Estufa T = 40 °C;
- 3.4 Exsiccador.

#### **4 – PROCEDIMENTO**

##### **4.1 Resumo do Método**

Este método consiste em encher um balão volumétrico calibrado, limpo, seco e pesado, com uma suspensão, a uma temperatura conhecida, e assim determinar a densidade da suspensão, dividindo a massa do conteúdo do balão pela massa da água na calibração.

Os valores de densidade para a instalação em funcionamento devem encontrar-se no intervalo 1110-1130 kg/m<sup>3</sup>;

##### **4.2 Determinação**

4.2.1. Encher um balão volumétrico de 50 mL calibrado (MC.PA.02/00) com a amostra de pasta aquosa de gesso até ao topo e tapar tendo o cuidado de não deixar nenhuma bolha no seu interior.



4.2.2. Limpar bem o exterior do balão, pesar e registar o seu peso como **C**.

4.2.3. Determinar o valor da densidade da pasta aquosa de gesso como indicado no ponto 5.

4.2.4. Repetir a análise, uma vez que as amostras devem ser analisadas em duplicado.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O cálculo da densidade da pasta aquosa de gesso deverá ser realizado através da seguinte fórmula:

$$\rho_{\text{pasta}} = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times D_{\text{rel}}$$

Onde,

$\rho_{\text{pasta}}$  – densidade da pasta aquosa de gesso (g / ml)

A – massa do balão volumétrico vazio + rolha (g)

B – massa do balão volumétrico cheio de água desmineralizada cheio até ao topo + rolha (g)

C – massa do balão volumétrico cheio de pasta de gesso até ao topo + rolha (g)

$D_{\text{rel}}$  – densidade relativa da água à temperatura de calibração dos balões (g / ml)

NOTA: Os valores A, B e  $D_{\text{rel}}$  são determinados na calibração dos balões volumétricos (MC.PA.01/00)

A densidade da amostra é o valor médio de duas determinações, calculado com três casas decimais e o resultado apresentado com aproximação às décimas.

→ pH

## **1 - APLICAÇÃO**

Este procedimento é aplicável à determinação da temperatura e pH da pasta aquosa de gesso.

## **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

EPRI – Method C1: Measurement of Scrubber Slurry Temperature and pH. (Medição de temperatura e pH em pastas aquosas de gesso)

## **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADO**

### **3.1 – Reagentes**

#### **3.1.1 – Solução de Cloreto de Potássio (3M)**

Dissolver 22.37 g de cloreto de potássio, em água destilada, efetuando um aquecimento de modo a facilitar a dissolução. Transferir para um balão de 100 ml e perfazer o volume.

### **3.2 - Material**

**3.2.1** – Material de uso corrente em laboratório;

**3.2.2** – Medidor de pH, constituído por, potenciômetro, eletrodo de vidro, eletrodo de referência e sonda de temperatura (separados ou combinados)<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Cuidados a ter com o eletrodo:

- Quando não está em utilização deve ser guardado em água destilada ou preferencialmente em solução de KCl 3M;
- Mensalmente, efetuar uma limpeza ao eletrodo esvaziando a solução do seu interior, enchendo de água destilada (para permitir a desagregação dos cristais), e voltando a encher com a solução de KCL 3M;
- Em períodos mais prolongados, lavar o exterior do eletrodo com água destilada, limpar com papel “tissue”, tapar o orifício de enchimento com a proteção e cobrir o bolbo de vidro e a junção líquida com a capa protetora contendo a solução de KCL 3M.

## 4 – PROCEDIMENTO

### 4.1 – Resumo

O método consiste na medição de temperatura e do pH de pastas aquosas de gesso provenientes de reatores de unidades de dessulfuração para tratamento dos gases de combustão, utilizando a potenciometria.

Os valores esperados de pH para a instalação de dessulfuração em funcionamento encontram-se no intervalo [4.5, 5.2].

### 4.2 – Interferências

#### - Força iónica, sólidos suspensos

O eléctrodo de vidro é relativamente livre de interferências por parte da cor, turvação, matéria coloidal, oxidantes, redutores e alta salinidade exceto no caso do sódio a  $\text{pH} > 10$ . De forma a reduzir este erro utiliza-se um eléctrodo especial de “baixo erro devido ao sódio”. Porém, o Standard Methods refere que as determinações de pH não podem ser feitas com exatidão em suspensões ou em soluções com elevada força iónica. Estas afirmações podem ser pelo menos parcialmente consideradas se diferentes definições de pH estão subjacentes. Embora o eléctrodo de vidro continue a dar valores de leitura de potencial em soluções que apresentem elevada força iónica, a relação entre este potencial e a atividade do ião hidrogénio não é tão linear como em soluções de baixa força iónica.

#### - Temperatura

As leituras de **pH** são afetadas pela temperatura de duas maneiras:

**A** – Efeitos mecânicos que são causados pelas alterações nas propriedades dos eléctrodos: o declive Nernstiano aumenta com a temperatura e os eléctrodos podem levar algum tempo para atingir o equilíbrio térmico. Isto pode causar instabilidade no pH durante um longo tempo.

**B** – Efeitos químicos causados por alterações no equilíbrio: devido ao facto de o equilíbrio químico afetar o pH, os padrões standard têm especificado o pH a várias temperaturas.

- Materiais estranhos

Compostos como óleos e partículas devem ser removidos da superfície do eléctrodo ou lavados com detergente, seguido de lavagem abundante com água desmineralizada.

Em amostras vindas de sistemas de dessulfurização a formação de incrustações na superfície do eléctrodo é comum. Se a limpeza acima referida não for efetiva, lavar o eléctrodo com uma solução de HCl (1N) e água desmineralizada. Se esta também não for suficiente, torna-se necessário o uso de soluções ácidas mais concentradas ou até mesmo com solução crómica.

Os sólidos da pasta aquosa de gesso podem bloquear temporariamente a conexão elétrica da célula de referência, resultando em respostas menos exatas do eléctrodo.

#### **4.3 – Leitura da amostra**

Uma vez calibrado e verificado, o equipamento de pH encontra-se pronto para ler as amostras.

1. Lavar e secar bem os eléctrodos de pH e temperatura;
2. Mergulhar os eléctrodos na amostra onde se pretende determinar o pH;
3. Registar o valor de pH lido bem como a sua temperatura, na folha de trabalho referente à da pasta aquosa de gesso;
4. Depois de terminar todas as leituras deve lavar-se muito bem o eléctrodo para não ficar com resíduos de sólidos da pasta aquosa de gesso.

#### **5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS**

O pH e a temperatura são lidos diretamente no potenciómetro.



## **Anexo 3: Determinação da Humidade do Gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método aplica-se à determinação da humidade do gesso pelo método gravimétrico.

A determinação da humidade é o ponto crítico do controlo da qualidade do gesso, pelo que o seu valor deve ser inferior a 10%.

### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of moisture, F – gravimetric (Determinação da humidade, F - gravimetria)

### **3 –MATERIAL UTILIZADO**

- 3.1. Estufa a 40 °C;
- 3.2. Balança analítica;
- 3.3. Caixa de Petri;
- 3.4. Espátula.

### **4 – PROCEDIMENTO**

#### **4.1 – Resumo do Método**

A amostra de gesso é submetida a uma temperatura de 40 °C (para que todas as propriedades do gesso permaneçam intactas), até peso constante, sendo o cálculo da humidade baseado nas massas da amostra antes e depois de esta ser submetida à temperatura de 40 °C.

#### **4.2 – Determinação**

- 4.2.1. Pese a caixa de Petri vazia e registe a sua massa como  $m_1$ ;
- 4.2.2. Pese aproximadamente 20 g  $\pm 0,1$  g da amostra de gesso e registe a massa do conjunto como  $m_2$ ;
- 4.2.3. Seque na estufa a uma temperatura de 40 °C durante aproximadamente 3 horas;

- 4.2.4. Deixe arrefecer no exsicador e pese de imediato;
- 4.2.5. Coloque na estufa mais 30 minutos e volte a pesar;
- 4.2.6. Repita até garantir um peso constante e registre como  $m_3$ ;
- 4.2.7. Calcule a humidade da amostra como indicado no ponto 5.

Nota: As amostras devem ser analisadas em duplicado.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

$$H(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \left( \frac{g}{g} \right)$$

Onde,

$m_1$  – massa da caixa de Petri vazia (g)

$m_2$  – massa do conjunto caixa de Petri + gesso húmido (g)

$m_3$  – massa do conjunto caixa de Petri + gesso após secagem a  $T = 40^\circ C$  (g)

## **Anexo 4: Determinação da pureza do gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método aplica-se à determinação do grau de pureza do gesso por gravimetria;

### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum; Determination of gypsum content (degree of purity, R°)

### **3 –MATERIAL UTILIZADO**

- 3.1. Cadinho de porcelana;
- 3.2. Espátula;
- 3.3. Mufla a 360 °C
- 3.4. Balança analítica;

### **4 – PROCEDIMENTO**

#### **4.1 – Resumo do Método**

Este método consiste em determinar o grau de pureza do gesso por diferença de massas, sendo a amostra submetida a uma temperatura de 360 °C.

#### **4.2 – Determinação**

- 4.2.1. Leve um cadinho vazio à mufla a 360 °C durante 50 minutos;
- 4.2.2. Deixe arrefecer num exsicador durante 20 minutos, pese imediatamente e registe a sua massa como  $m_1$ ;
- 4.2.3. Pese 3 g  $\pm$  0,1 de gesso seco para o cadinho de porcelana e registe a massa do conjunto como  $m_2$ ;
- 4.2.4. Coloque o cadinho com o gesso na mufla a 360 °C para desidratação durante 50 minutos;
- 4.2.5. Deixe arrefecer num exsicador durante 20 minutos, pese de imediato e registe a massa como  $m_3$ .



4.2.6. Calcule o grau de cristalização da água, KW, e o grau de pureza, R°, como indicado no ponto 5.

**NOTA:** Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O grau de cristalização da água, KW, é dado por:

$$KW(\%) = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \left( \frac{g}{g} \right)$$

Onde,

$m_1$  – massa do cadinho vazio (g)

$m_2$  – massa do cadinho com gesso seco a 40°C (g)

$m_3$  – massa do cadinho com gesso seco a 360°C (g)

O grau de pureza (R°) é obtido a partir do grau de cristalização do teor em água no gesso, KW, e é dado por:

$$R^\circ(\%) = \frac{KW}{20,9275} \times 100$$

NOTA: O fator 20,9275 corresponde à água na forma cristalina presente no gesso  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  e encontra-se em percentagem mássica; este valor pode ser consultado na tabela B6, em anexo, do VGB – Instruction sheet.

## **Anexo 5: Determinação do teor de cloretos no gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este procedimento é aplicável à determinação do teor em cloretos no gesso, sendo o resultado expresso em ppm de  $\text{Cl}^-$ .

Para a unidade de produção de gesso em causa, o teor de cloretos no gesso não pode exceder os 100 ppm (0.01%).

### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

NP EN 196-2 (2006): - Métodos de ensaio dos cimentos – parte 2: Análise Química dos Cimentos.

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS**

#### **3.1. Reagentes**

3.1.1. Ácido Nítrico Concentrado;

3.1.2. Ácido Nítrico (1+2) - com o auxílio de uma proveta juntar 500 mL de ácido nítrico concentrado a 1 L de água desmineralizada;

3.1.3. Ácido Nítrico (1+100) – com o auxílio de uma proveta juntar 10 mL de ácido nítrico concentrado a 1 L de água desmineralizada;

3.1.4. Ampola de Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.1 mol/L;

3.1.5. Solução de Nitrato de Prata 0.05 mol/L – diluir 250 mL da solução de Nitrato de Prata 0.1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada.

3.1.6. Ampola de Tiocianato de Amónia ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 0.1 mol/L;

3.1.7. Solução de Tiocianato de amónia - diluir 250 mL da solução de Tiocianato de Amónia 0.1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada.

3.1.4. Sulfato de Amónia e Ferro III ( $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ );

3.1.9. Solução de Indicador – a 100 mL de uma solução saturada fria de sulfato de amónia e ferro III ( $\approx 21$  g de Sulfato de Amónia e Ferro III)(esta solução deve ser feita com aquecimento e posteriormente deixar arrefecer á temperatura ambiente), adicionar 10 mL de ácido nítrico (1+2).

3.1.10. Água desmineralizada.

### **3.2. Material**

3.2.1. Balança analítica;

3.2.2. Exsiccador;

3.2.3. Placa de agitação e aquecimento;

3.2.4. Material de uso corrente de laboratório: provetas, balões volumétricos de 1 L e de 0.5 L, copos de 250 e 400 mL, agitadores, pipetas e funis;

3.2.5. Bureta de 10 mL graduada em 0.1 mL;

3.2.6. Papel de filtro grosso (diâmetro dos poros: cerca de 20  $\mu\text{m}$ ).

## **4 - PROCEDIMENTO**

### **4.1 – Resumo do Método**

A amostra de gesso é fervida com ácido nítrico diluído de modo a decompô-lo e a remover interferências. Os cloretos precipitam através da adição da solução de nitrato de prata onde precipita AgCl. Após ferver a solução, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas à temperatura ambiente e o excesso de nitrato de prata é titulado com uma solução de tiocianato de amónia usando indicador de Sulfato de Amónia e Ferro III.

### **4.2 – Aferição de Soluções**

As soluções de Nitrato de Prata 0.05 M, e Tiocianato de Amónia 0.05 M devem ser aferidas de acordo com o procedimento ME.G.06/0.0.

### **4.3 – Determinação**

4.3.1. Pesar  $5.00 \pm 0.05$  g de gesso seco a 40 °C para um copo de 250 mL;

4.3.2. Com o auxílio de uma proveta adicionar 50 mL de água desmineralizada e 50 mL de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  (1+2);

4.3.3. Levar a solução à ebulição, agitando de vez em quando, e deixar ferver durante 1 minuto;

- 4.3.4. Retirar da fonte de calor e juntar com uma pipeta exatamente 5 mL da solução de nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , 0.05 mol/L;
- 4.3.5. Ferver a solução durante 1 minuto, no máximo 2 minutos, e filtrar em papel de filtro grosso;
- 4.3.6. Lavar com ácido nítrico diluído,  $\text{HNO}_3$  (1+100), até que o volume da solução filtrada atinja cerca de 200 mL;
- 4.3.7. Arrefecer o filtrado no escuro até à temperatura ambiente;
- 4.3.8. Juntar 5 mL de indicador ao branco e titular com a solução de Tiocianato de Amônia, 0.05 mol/L –  $V_{\text{br}}$ ;
- 4.3.9. Juntar 5 mL de indicador à amostra e titular com a solução de Tiocianato de Amônia, 0.05 mol/L –  $V$ ;
- 4.3.10. Calcular o teor de cloretos de acordo com o ponto 5.

**NOTA:** Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

O teor de cloretos deve ser calculado pela seguinte equação:

$$\text{Cl}^- \text{ (ppm)} = \frac{(V_{\text{br}} - V) \times 8.8625 \times 10^3}{m \times V_{\text{br}}}$$

Em que:

$\text{Cl}^-$  - Teor de cloretos da amostra, em ppm;

$V_{\text{br}}$  – Volume gasto na titulação do branco, em mL;

$V$  – Volume gasto na titulação da amostra, em mL;

$m$  – Massa de amostra pesada, em g.

## 6 - REPETIBILIDADE

A diferença em valor absoluto, entre o resultado de dois testes efetuados sobre tomas da mesma amostra, pelo mesmo operador, utilizando o mesmo equipamento não deve exceder o valor de 0.014 para a repetibilidade e 0.028 para a reprodutibilidade.

## **7 - ACEITAÇÃO DOS RESULTADOS**

O teor em cloretos da amostra é o valor médio de duas determinações, calculado com duas casas decimais e o resultado apresentado com aproximação às décimas.

Considera-se aceite o valor médio entre duas determinações, se este não exceder a repetibilidade. Se tal não acontecer, proceder de acordo com o procedimento LQ. 40.01.

## **Anexo 6: Determinação do teor de carbonatos no gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este procedimento é aplicável à determinação de carbonatos no gesso, sendo o resultado expresso em %CaCO<sub>3</sub>.

### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of carbon dioxide as the sum of calcium carbonate, CaCO<sub>3</sub>, and magnesium carbonate, MgCO<sub>3</sub>;

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS**

#### **3.1. Reagentes**

- 3.1.1. Ampola de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 mol/L;
- 3.1.2. Ampola de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 mol/L;
- 3.1.3. Peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 3% - Transferir 10 mL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% para um balão volumétrico de 100 mL e aferir com água desmineralizada;
- 3.1.4. Indicador Tashiro (adquirido comercialmente);
- 3.1.5. Água desmineralizada.

#### **3.2. Material**

- 3.2.1. Balança analítica
- 3.2.2. Placa de agitação e aquecimento;
- 3.2.3. Material de uso corrente de laboratório: balões volumétricos de 1 L, copos de 400 mL, agitadores, provetas de 20 e 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL;
- 3.2.4. Bureta de 25 ml.

### **4 - PROCEDIMENTO**

#### **4.1 – Resumo do Método**

A determinação de carbonatos do gesso é importante, na medida em que permite ver o grau de conversão no reator; ou seja, a quantidade de carbonatos presente no gesso indica a parte de carbonatos (calcário) que não reagiu para formar gesso. Ambos os

compostos, carbonato de cálcio e de magnésio dependem da matéria-prima que utilizam, isto é, está diretamente relacionado com a pureza do calcário.

Esta determinação é baseada numa medição ácida indireta, onde se usa peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para eliminar possíveis perturbações devido à presença de sulfitos. Este método é aplicável a teores de carbonatos que variem entre 0,1% e 2%. A gama de medida pode ser aumentada pelo aumento proporcional da quantidade de ácido ou pelo aumento da concentração do ácido.

#### **4.2 – Determinação**

- 4.2.1. Pesar 1 g  $\pm$  0,0001 g de gesso seco para um copo de 400 mL e registar como E;
- 4.2.2. Com uma proveta, adicionar cerca de 10 mL de água desmineralizada e 6 gotas de peróxido de hidrogénio (3.1.3.) e aguardar 2 minutos;
- 4.2.3. Adicionar exatamente, 10 mL de HCl (3.1.1.) e registar este volume como  $V_1$ ;
- 4.2.4. Deixar reagir durante cerca de 2 minutos;
- 4.2.5. Seguidamente juntar, com o auxílio de uma proveta, 20 mL de água desmineralizada;
- 4.2.6. Aquecer esta mistura durante 15 minutos, aproximadamente, numa gama de temperatura entre os 50 °C e os 70 °C;
- 4.2.7. Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e juntar, com uma proveta, 200 mL de água desmineralizada e agitar durante 5 minutos;
- 4.2.8. Por fim, juntar cerca de 20 gotas do indicador Tashiro (3.1.4.) e titular o excesso de ácido clorídrico (3.1.1.) com o hidróxido de sódio (3.1.2). O indicador promove uma mudança de cor do violeta (ácido) para verde (alcalina), apresentando uma cor cinzenta antes de ficar totalmente verde;
- 4.2.9. Registar o volume de NaOH gasto na titulação como  $V_2$ ;
- 4.2.10. Calcular a % $\text{CaCO}_3$  de acordo com o ponto 5.

#### **5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Tem-se em conta que 1 mL de HCl é equivalente a  $2.2005 \times 10^{-3}$  g de  $\text{CO}_2$ .

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{0,0022(V_1 - V_2) \times 2,274 \times 100}{E} \left( \frac{\text{g} \times \text{ml}}{\text{ml} \times \text{g}} \right)$$

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{0,5(V_1 - V_2)}{E}$$

Onde,

$V_1$  – volume de HCl 0,1N usado (ml)

$V_2$  – volume de NaOH 0,1N gasto na titulação (ml)

E – quantidade de massa de gesso inicial usada (g)

0,0022 – 1ml de HCl é equivalente a  $2,2005 \times 10^{-3}$  g de  $\text{CO}_2$

2,274 – razão entre as massas moleculares do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_2$

## 6 - ACEITAÇÃO DOS RESULTADOS

A  $\% \text{CaCO}_3$  é o valor médio de duas determinações, calculado com duas casas decimais e o resultado apresentado com aproximação às décimas.

Considera-se aceite o valor médio entre duas determinações, se este não exceder a repetibilidade. Se tal não acontecer, proceder de acordo com o procedimento LQ. 40.01.





## **Anexo 7: Determinação do teor de sulfitos no gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método é usado para determinação de sulfito de cálcio hemi-hidratado em unidades de dessulfurização para tratamento dos gases de queima. O valor obtido nesta determinação tem que ser inferior a 0,25%.

### **2 - NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB-M 701 e Instruction Sheet: method 7.4. Determination of sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>, as hemihydrated calcium sulfite(titrimetric with iodine) (Determinação de dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, como sulfito de cálcio hemi-hidratado-titulação com iodeto).

EPRI, method M2-Sulfite by iodine-thiosulfate titration

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADOS**

#### **3.1. Reagentes**

3.1.1. Iodeto de Potássio (KI)

3.1.2. Solução de Iodo, c(I<sub>2</sub>)=0,1 mol/L;

3.1.2.1. Pesar 40 g de iodeto de potássio (3.1.1.) para um copo de 100 ml;

3.1.2.2. Pesar 12,690 g de iodo cristal, num copo à parte e seguidamente transferi-lo para o copo que já contém o KI;

3.1.2.3. A estes dois reagentes, adicionar 40 ml de água desmineralizada e colocar na placa agitadora até completa dissolução.

3.1.2.4. Transferir para um balão volumétrico de 1000 ml e aferir com água desmineralizada;

3.1.3. Solução de tiosulfato de sódio, c(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O)=0,1 mol/L;

3.1.3.1. Dissolver 24,818 g de tiosulfato de sódio em 1 L de água desmineralizada;

3.1.4. Água desmineralizada

3.1.5. Ácido sulfúrico (1+1);

3.1.6. Indicador de amido

3.1.6.1. Dissolver 10 g de amido em 500 ml de água desmineralizada a ferver;

3.1.6.2. Deixar arrefecer.

### **3.2. Material**

3.2.1. Placa com agitação e aquecimento;

3.2.2. Balança analítica;

3.2.3. Exsiccador;

3.2.4. Bureta graduada de 10 mL;

3.2.5. Material de uso corrente de laboratório: copos de 100 e 250 mL, provetas de 50 e 100 mL, pipeta volumétrica de 2 mL e pipeta graduada de 2 mL.

## **4 - PROCEDIMENTO**

### **4.1 – Resumo do Método**

Este método consiste em adicionar uma quantidade de iodo em excesso à amostra de gesso seco; seguidamente este excesso de iodo é titulado por retorno com uma solução de tiosulfato de sódio. A quantidade de iodo a que foi consumida pelo sulfito é determinada por diferença e é usada para calcular a concentração de sulfitos na amostra.

### **4.2 – Determinação**

4.2.1. Pese  $1\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$  de gesso seco e coloque num copo de 250 mL;

4.2.2. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica adicione exatamente 2 mL de iodo (3.1.2.) e registe este volume como  $V_1$ ;

4.2.3. Com o auxílio de uma proveta adicione 50 mL de água desmineralizada;

4.2.4. Adicione 2 mL de ácido sulfúrico (3.1.5.);

4.2.5. Deixe a solução a agitar durante 5 minutos;

4.2.6. Junte cerca de 100 mL de água desmineralizada com o auxílio de uma proveta;

4.2.7. Comece a titulação com a solução de tiosulfato de sódio (3.1.3.) até que a solução apresente uma cor amarelo palha;

4.2.8. Neste momento adicione 2 mL de indicador de amido (3.1.6.) até a solução ficar azul o suficiente de modo que se note o ponto final da titulação;

4.2.9. Continue a titulação até a cor desaparecer por completo;

4.2.10. Registe o volume de tiosulfato (3.1.3.) gasto na determinação como  $V_2$ .

4.2.11. Calcule a % de sulfito de cálcio hemi-hidratado como indicado no ponto 5.

NOTA: Todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

## 5 - TRATAMENTO DE RESULTADOS

A percentagem de sulfito de cálcio hemi-hidratado (%  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), tendo em conta que 1 mL da solução de iodo é equivalente a  $3.203 \times 10^{-3}$  g de  $\text{SO}_2$ , é dada por:

$$\begin{aligned} (\%) \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} &= \frac{3,203 \times 10^{-3} \times (V_1 - V_2) \times 2,0161 \times 100}{E} \left( \frac{\text{g.ml}}{\text{ml.g}} \right) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow (\%) \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} &= \frac{0,6458 \times (V_1 - V_2)}{E} \left( \frac{\text{g.ml}}{\text{ml.g}} \right) \end{aligned}$$

Onde,

$V_1$  – volume de iodo aplicado na amostra (ml)

$V_2$  – volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (ml)

E – massa de gesso usada (g)

2,0161 – razão entre as massas moleculares do  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$

## 6 - ACEITAÇÃO DOS RESULTADOS

A percentagem de sulfitos de cálcio hemi-hidratados da amostra é o valor médio de duas determinações, calculado com três casas decimais e o resultado apresentado com aproximação às centésimas.

Considera-se aceite o valor médio entre duas determinações, se este não exceder a repetibilidade. Se tal não acontecer, proceder de acordo com o procedimento LQ. 40.01.



## **Anexo 8: Determinação do pH do gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método aplica-se à determinação do valor do pH do gesso.

### **2 – NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB PowerTech – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of the pH value (Determinação do valor de pH)

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADO**

#### **3.1. Reagentes**

3.1.1. Água Millipore (condutividade < 0.08  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

3.1.2. Solução padrão de pH conhecido

#### **3.2. Material**

3.1.1. Balança analítica

3.1.2. Placa de agitação

3.1.3. Medidor de pH

3.1.4. Material de uso corrente de laboratório: copos de vidro de 250 ml, provetas de 100 ml, agitadores, funis e papel de filtro

### **4 – PROCEDIMENTO**

4.1. Pesar 10 g  $\pm$  0,001 g de gesso seco, para um copo de 250 ml;

4.2. Adicionar 90 ml de Millipore;

4.3. Agitar a suspensão a 10 % durante 1 minuto;

4.4. Deixar repousar 5 minutos;

4.5. Filtrar a solução e medir o pH no filtrado;

4.4. Fazer 2 medições e calcular o valor médio.

### **5 – TRATAMENTO DE RESULTADOS**

O valor de pH é obtido diretamente do equipamento.



## **Anexo 9: Preparação das amostras – solução A2 e solução A3**

### **1) Extrato aquoso – solução A2**

#### **1.1. Procedimento**

- Pesar 50 g  $\pm$  0.001 mg de gesso seco (E em mg) para um copo de 600 mL;
- Adicionar 400 mL de água desmineralizada quente;
- Agitar durante 10 minutos;
- Colocar num balão de 500 mL;
- Deixar arrefecer e perfazer o balão com água desmineralizada;
- Misturar bem e filtrar a solução com filtro lavado, anteriormente, com água quente.

### **2) Extrato aquoso alternativo – solução A3**

#### **2.1. Procedimento**

- Pesar 1 g  $\pm$  0.0005 g de gesso seco (E em mg) para um copo de 250 mL;
- Adicionar 180 mL de água desmineralizada;
- Levar à ebulição durante 10 minutos;
- Filtrar com filtro lavado anteriormente com água quente;
- Colocar num balão de 250 mL e perfazer com água desmineralizada.





## **Anexo 10: Determinação do teor de magnésio no gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método aplica-se à determinação do teor de magnésio no gesso.

### **2 – NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB PowerTech – Instruction sheet: Analysis of FGDP gypsum: Determination of magnesium by AAS as magnesium oxide – determination by atomic absorption spectrometry (flame AAS) – Determination of magnesium (water-soluble) (Determinação do magnésio por EAA como óxido de magnésio – determinação por espectrometria de absorção atômica (EAA de chama) – Determinação do magnésio (solúvel em água))

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADO**

#### **3.1. Reagentes**

- 3.1.1. Ampola de Magnésio, 1000 mg / l; - verter a ampola para um balão de 1000 ml e aferir com água desmineralizada (solução A);
- 3.1.2. Solução padrão de Magnésio 100 mg / l – medir 10 ml da solução A para um balão de 100 ml e aferir com água desmineralizada (solução B);
- 3.1.3. Solução padrão de Magnésio 10 mg / l – medir 10 ml da solução B para um balão de 100 ml e aferir com água desmineralizada (solução C);
- 3.1.4. Ácido Clorídrico (HCl) 37 %;
- 3.1.5. Ácido Clorídrico 16 % - diluir 432 mL de ácido clorídrico 37% para um balão de 1000 mL e aferir com água desmineralizada;
- 3.1.6. Óxido de Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ );
- 3.1.7. Solução de Óxido de Lantânio 5 % ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) - diluir 50 g de Óxido de Lantânio em 200 mL de ácido clorídrico (16%) para um balão de 1000 mL e aferir com água desmineralizada.

#### **3.2. Material**

- 3.2.1. Espectrofotómetro de absorção atômica;
- 3.2.2. Placa de agitação;

3.2.3. Material de uso corrente de laboratório: balões volumétricos de 100 e 1000 mL, copos de 400 mL, agitadores, proveta de 500 mL e pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 mL.

## 4 – PROCEDIMENTO

### 4.1. Resumo do método

O procedimento tem como base a capacidade dos elementos de absorver a luz de comprimentos de onda de emissão próprios em condições estimuladas. A estimulação dos elementos ocorre pela inserção dos aerossóis da amostra numa chama de ar / acetileno. A deteção da absorção de luz ocorre por fotomultiplicadores; como fonte da radiação, cátodos cilíndricos e/ou lâmpada de descarga sem elétrodo estão em uso.

### 4.2. Calibração

Preparar uma série de padrões de Magnésio a partir da solução C, conforme quadro abaixo:

Conc. Magnésio (mg/l)	Padrões	Volume Solução C (ml)
0.1		1
0.2		2
0.3		3
0.4		4
0.5		5

- A 100 mL de cada solução padrão de magnésio, de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5 mg / L, adicionar 5 mL da solução de Óxido de Lantânio 5 %;
- Preparar um branco com 100 mL de água desmineralizada e 5 mL da solução de Óxido de Lantânio 5 %.

#### 4.3. Determinação

- 4.3.1. Medir 10 mL da solução A2 ou A3 ( $V_0$ ) para um balão de 100 mL;
- 4.3.2. Adicionar 5 mL da solução de Óxido de Lantânio 5 % e perfazer com água desmineralizada;
- 4.3.3. Ler as soluções de calibração e a amostra no espectrómetro de absorção atómica a 285.2 nm.

#### 5 – TRATAMENTO DE RESULTADOS

Tem se em conta o fator  $\text{MgO/Mg} = 1.65827607$ .

$$\text{MgO}(\%) = \frac{\beta \times 100 \times 0,500 \times 1,65827607 \times 100}{V_0 \times E} \left( \frac{\text{mg.ml.l}}{\text{l.ml.mg}} \right)$$

$\beta$  = Diferença entre a leitura da amostra e do branco

$V_0$  = volume da solução A2 usado

E = peso da amostra (mg)



## **Anexo 11: Determinação do teor de sódio no gesso**

### **1 – APLICAÇÃO**

Este método aplica-se à determinação do teor de sódio no gesso.

### **2 – NORMA DE REFERÊNCIA**

VGB PowerTech – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of sodium by AAS as sodium oxide – determination by atomic absorption spectrometry (flame AAS) – Determination of sodium (water-soluble) (Determinação do sódio por EAA como óxido de sódio – determinação por espectrometria de absorção atómica (EAA de chama) – Determinação do sódio (solúvel em água))

### **3 – REAGENTES E MATERIAL UTILIZADO**

#### **3.1. Reagentes**

- 3.1.1. Ampola de Sódio, 1000 mg / l; - verter a ampola para um balão de 1000 ml e aferir com água desmineralizada (solução A);
- 3.1.2. Solução padrão de Sódio 100 mg / l – medir 10 ml da solução A para um balão de 100 ml e aferir com água desmineralizada (solução B);
- 3.1.3. Solução padrão de Sódio 10 mg / l – medir 10 ml da solução B para um balão de 100 ml e aferir com água desmineralizada (solução C);
- 3.1.4. Ácido Clorídrico (HCl) 37 %;
- 3.1.5. Ácido Clorídrico 16 % - diluir 432 mL para um balão de 1000 mL e aferir com água desmineralizada;
- 3.1.6. Cloreto de Césio (CsCl);
- 3.1.7. Solução de Cloreto de Césio 0.5 % (Cs) - diluir 6.335 g de Cloreto de Césio para um balão de 1000 mL e aferir com água desmineralizada.

#### **3.2. Material**

- 3.1.1. Espectrofotómetro de absorção atómica;
- 3.1.2. Placa de agitação;

3.1.3. Material de uso corrente de laboratório: balões volumétricos de 100 e 1000 mL, copos de 400 mL, agitadores, proveta de 500 mL e pipetas volumétricas de 1, 3, 5 e 10 mL.

## **4 – PROCEDIMENTO**

### **4.1. Resumo do método**

O procedimento tem como base a capacidade dos elementos de absorver a luz de comprimentos de onda de emissão próprios em condições estimuladas. A estimulação dos elementos ocorre pela inserção dos aerossóis da amostra na chama de acetileno. A detecção da absorção de luz ocorre por fotomultiplicadores; como fonte da radiação, cátodos cilíndricos e/ou lâmpada de descarga sem eletrodo estão em uso.

### **4.2. Calibração**

Preparar uma série de padrões de Magnésio a partir da solução C, conforme quadro abaixo:

<b>Conc. Padrões Sódio (mg/l)</b>	<b>Volume Solução C (ml)</b>
0.1	1
0.3	3
0.5	5
1.0	10

- A 100 mL de cada solução padrão de magnésio, de 0.1, 0.3, 0.5 e 1.0 mg / L, adicionar 10 mL da solução de Cloreto de Césio 0.5 % e uma certa quantidade de HCl;
- Preparar um branco com 100 mL de água desmineralizada e 10 mL da solução de Cloreto de Césio 0.5 % e HCl.

### **4.3. Determinação**

4.3.1. Medir 50 mL da solução A2 ou A3 ( $V_0$ ) para um balão de 100 mL;

4.3.2. Adicionar 10 mL da solução de Cloreto de Césio 0.5 % e perfazer com água desmineralizada;

4.3.3. Ler as soluções de calibração, o branco e a amostra no espectrómetro de absorção atômica a 589 nm.

## 5 – TRATAMENTO DE RESULTADOS

Tem se em conta o fator  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na} = 1.34796782$ .

$$\text{NaO}(\%) = \frac{\beta \times 100 \times 0,500 \times 1,34796782 \times 100}{V_0 \times E} \left( \frac{\text{mg.ml.l}}{\text{l.ml.mg}} \right)$$

$\beta$  = Diferença entre a leitura da amostra e do branco

$V_0$  = volume da solução A2 usado (ml)

$E$  = peso da amostra (mg)





## **Anexo 12: Instruções de manuseamento do Espectrofotómetro de Absorção Atómica**

- 1) Selecionar o comprimento de onda;

Sódio – 589 nm

Magnésio – 285.2 nm

- 2) Selecionar a largura e altura da fenda;

“Slit Width” – Sódio – 0.4

Magnésio – 0.7

“Slit Height” – High

- 3) Ligar o equipamento e esperar pela mensagem:

PERKIN-ELMER MODEL 3100
----------------------------

- 4) Pressionar [Param Entry] e aparece:

LAMP CUR. (0-50 mA): 0.0
-----------------------------

- 5) Introduzir a corrente da lâmpada e pressionar [Enter];

Magnésio – 4 a 8 mA

Sódio – 8 a 10 mA

A lâmpada acende e a mensagem “Automatic Gain Applied” cintila várias vezes e aparece:

INT. TIME (.1-60sec) 0.10
------------------------------

- 6) Pressionar [0].[3], aparece:

INT: TIME (.1-60sec)
----------------------

0.3

7) Pressionar [Enter] e [Energy], aparece uma imagem semelhante:

-----  
AA CTS: 94 EN:58

Alinhar a lâmpada manualmente até o máximo de energia com o controlador do comprimento de onda, se sair da escala premir [Gain].

8) Verificar se a cabeça do queimador está perfeitamente assente, verificar que as fixações estão no lugar, verificar que os pinos do queimador estão fixos e verificar que todas as ligações estão em condições.

9) Verificar que as linhas dos gases estão devidamente fixas e sem fugas.

10) Ligar o sistema de extração.

11) Colocar a pressão de saída do acetileno entre 85 e 100 KPa (0.85 e 1 bar).

12) Colocar a pressão de saída do ar entre 345 e 450 KPa (3.45 e 4.50 bar).

13) Colocar um cartão por cima da fenda do queimador em ângulo reto;

14) Rodar o botão de ajuste horizontal do queimador de modo a que o feixe de luz paralelamente a todo o comprimento da ranhura do queimador e sem ser obstruído por este.

15) Pressionar [Cont.], aparece:

CONTINUOS  
ABS = -0.394

16) Pressionar [A/Z], o autozero é ativado e deve aparecer:

CONTINUOS  
ABS = 0.000

17) Rodar cuidadosamente o botão de ajuste vertical no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio até se obter uma desprezível absorvância positiva. Por exemplo:

CONTINUOS ABS = 0.003
--------------------------

18) Rodar cuidadosamente no sentido dos ponteiros do relógio até obter zero de absorvância.

19) Rodar mais  $\frac{1}{4}$  de volta, aproximadamente, no sentido dos ponteiros do relógio.

20) Fechar a janela.

21) Abrir o botão do oxidante para [air].

22) Ajustar o fluxo dos gases:

Fuel – 2 a 2.5

Oxidante – 4

23) Pressionar o [Ignite Button].

24) Aspirar o branco cerca de 30 a 60 segundos, se se observarem bolhas no tubo capilar desparafusar o parafuso do atomizador e rodar o botão de ajuste no sentido dos ponteiros do relógio até não haver bolhas.

25) Pressionar [A/Z].

26) Aspirar o padrão mais alto.

27) Rodar o botão horizontal e rotacional do queimador até obter a absorvância máxima.

28) Ajustar o atomizador, abrir o anel do atomizador, rodar o ajuste do atomizador até o capilar borbulhar ar na amostra, fechar lentamente até deixar de borbulhar, rodar até absorvância máxima e fechar o anel do atomizador.

29) Aspirar o branco.

30) Premir [Param Entry], aparece:

LAMP CUR. (0-50mA) XX.0
----------------------------

Em que XX é a corrente da lâmpada que introduzimos no passo 5.

31) Premir [Enter], aparece:

INT. TIME (.1-60 sec) 0.3
------------------------------

32) Premir [3], aparece:

INT. TIME (.1-60 sec) 3
----------------------------

33) Premir [Enter], aparece:

REPLICATES (1-99): 01
--------------------------

34) Premir [3] e [Enter]:

CAL: NON LIN (1), LIN (2), ADD (3):
--

35) Premir [2] e[Enter]:

FLAME(1), PK AREA (2), PEAK HEIGHT (3),
--

36) Premir [1] e [Enter]:

STD1 (.0001-9999):
--------------------

37) Introduzir o valor do primeiro padrão e premir [Enter]:

STD2 (.0001-9999):

38) Introduzir o valor do segundo padrão e premir [Enter]:

STD3 (.0001-9999):

39) Repetir os passos anteriores até ao padrão mais alto e premir [Enter]:

RSLP(.0001-9999):

40) Introduzir o valor do Reslope e premir [Enter].

41) Premir [Data]:

ABS (MEAN):

SD: RSD:

42) Aspirar o branco e premir [A/Z]:

ABS (MEAN): 0.000

SD: 0.000 RSD:16.29

43) Aspirar o padrão 1 e premir [Calib], se tiver de repetir o mesmo padrão, aspirar novamente o padrão 1 e premir [1] [Calib].

44) Aspirar o padrão 2 e premir [Calib].

45) Repetir o passo anterior até ao último padrão.

- 46) Aspirar a amostra 1 e premir [Read].
- 47) Aspirar a amostra 2 e premir [Read].
- 48) Aspirar o branco e premir [A/Z].
- 49) Aspirar o Reslope e premir [Reslope].
- 50) Aspirar a amostra 3 e premir [Read].
- 51) Aspirar água durante alguns minutos.
- 52) Fechar os gases e desligar o equipamento.

### Anexo 13: Resultados da densidade da pasta de calcário

Amostra	Data	Hora	Moinho	Densidade (kgm-3)	
				Produção	Laboratório
310	01-02-2013	22:12	1	1229	1183
357	08-02-2013	11:51	2	1236	1188
360	12-02-2013	05:50	1	1231	1151
391	13-02-2013	11:05	2	1228	1271
456	15-02-2013	16:20	1	1229	1177
457	16-02-2013	10:18	2	1232	1253
499	21-02-2013	12:20	1	1232	1221
500	22-02-2013	05:35	2	1231	1270
564	28-02-2013	21:25	1	1228	1216
565	01-03-2013	14:13	2	1231	1268
684	20-03-2013	08:40	1	1230	1210
696	21-03-2013	00:48	2	1229	1269
798	25-04-2013	22:10	1	1231	1179
817	26-04-2013	15:00	2	1229	1214
818	27-04-2013	05:05	1	1231	1110
905	04-05-2013	09:20	1	1234	1201
979	08-05-2013	17:40	1	1229	1216
1018	14-05-2013	14:15	2	1224	1263
1097	22-05-2013	11:30	1	1231	1264
1103	23-05-2013	04:45	2	1230	1269
1148	28-05-2013	22:15	1	1230	1269
1156	29-05-2013	16:46	2	1230	1261
1238	06-06-2013	13:15	1	1232	1248
1239	07-06-2013	05:20	2	1230	1275
1304	14-06-2013	01:57	1	1231	1227
1305	14-06-2013	22:05	2	1229	1258
1359	21-06-2013	02:35	2	1231	1264
1372	21-06-2013	20:50	1	1229	1228
1417	28-06-2013	21:45	1	1229	1148
1481	07-07-2013	15:45	2	1229	1245
1508	14-07-2013	16:38	2	1231	1259
1575	18-07-2013	00:24	1	1231	1235
1629	21-07-2013	18:00	1	1230	1225
1695	25-07-2013	21:05	1	1230	1225
1761	31-07-2013	15:30	1	1230	1233





## Anexo 14: Resultados das análises feitas às amostras do absorvedor 1

Amostra	Data	Hora	pH				Condutividade(mS/cm)		Densidade(g/cm3)		Temperatura(°C)			
			Laboratório	Instalação			Laboratório	Instalação	Laboratório	Instalação	Laboratório	Instalação		
				1	2	3						1	2	3
327	05-02-2013	08:45	5,13	4,79	4,91	4,85	10,7	12,4	1,118	1,118	35,3	47,5	47,5	47,3
349	07-02-2013	08:40	5,6	5,07	5,05	5,01	10,2	12,3	1,108	1,111	28,9	45,2	45,7	45,7
361	12-02-2013	08:45	5,48	5,16	5,04	4,9	10,6	11,3	1,118	1,123	36	48,7	49	49
401	14-02-2013	08:57	5,53	4,97	5,09	5,08	10,6	11,5	1,111	1,112	38	50,6	50,7	50,4
466	19-02-2013	08:35	5,44	5,07	5,1	4,91	13,1	12	1,121	1,111	44,1	50,3	50,9	50,8
489	21-02-2013	09:05	5,43	5,02	5,06	5,04	13,1	10,6	1,135	1,119	39,7	51,3	51,4	51,2
528	26-02-2013	08:55	5,32	5,04	5,02	5,29	13,9	9,5	1,114	1,118	41,3	49,4	50	32
552	28-02-2013	08:45	5,59	5,07	5,06	5,13	13,9	8,8	1,109	1,118	39,4	50,2	50,3	50,3
584	05-03-2013	08:50	5,73	5,2	5,1	5,11	12,3	8,9	1,123	1,124	35	47,8	48,4	48,4
662	19-03-2013	08:42	5,92	5,73	5,9	6,24	12	14,3	1,087	1,108	40,7	47,8	41,8	47,1
841	30-04-2013	08:25	5,93	5,26	5,6	5,2	6,3	11,1	1,095	1,111	23,2	45	45,6	46,7
880	02-05-2013	08:55	5,56	4,96	5,29	4,99	9,8	12,2	1,104	1,126	32,7	50,2	50,6	50,7
930	07-05-2013	08:25	5,33	5,35	4,91	4,99	13,8	13,6	1,132	1,123	42,1	43	50,6	50,7
968	09-05-2013	08:40	5,31	5,19	5,02	5,11	13,7	13,5	1,135	1,124	41,3	44	50,8	50,8
1011	14-05-2013	08:35	5,71	5,22	5,18	5,22	12,5	13,7	1,12	1,125	41,9	41	51,4	51,5
1029	16-05-2013	08:45	5,22	5,31	4,92	4,87	11,8	8,7	1,11	1,112	40,7	39	50,7	50,8
1077	21-05-2013	08:35	5,54	5,09	5,06	5,03	11,1	8,4	1,115	1,118	40,9	50,7	50,5	50,7
1101	23-05-2013	09:17	5,38	5,04	5,01	5	12,9	7,7	1,113	1,128	40,4	51,5	51,3	51,4
1134	28-05-2013	08:25	5,57	5,12	5,1	5,08	12,6	8,6	1,122	1,127	36,4	49,6	49,8	49,9
1157	30-05-2013	10:40	4,41	5,02	5,17	5,13	13,7	9,3	1,111	1,125	40,1	51	50,9	51
1206	04-06-2013	08:30	5,54	5	5,06	5,04	14,2	7,6	1,096	1,165	35,2	52	51,9	52
1236	06-06-2013	08:35	5,51	5,05	5,08	5,03	16,7	9,8	1,114	1,121	37,6	51,2	51	51,1
1258	11-06-2013	08:30	5,73	5,3	5,25	5,23	20,3	23,3	1,127	1,125	39,3	51,2	51	51
1290	13-06-2013	08:25	5,62	4,92	4,93	4,89	20	10,1	1,115	1,117	38,5	49,4	49,3	49,4
1339	18-06-2013	08:40	5,78	5,06	5,06	5,03	19,6	8,7	1,103	1,1189	37,4	51,3	51,2	51,2
1350	20-06-2013	08:50	5,63	5,13	5,17	5,16	21,8	23	1,107	1,1177	42,7	51	50,9	51
1391	25-06-2013	09:00	5,65	5,26	4,85	4,91	20,6	21,9	1,1	1,1203	43	50,8	50,7	50,8
1409	27-06-2013	08:35	5,55	5,08	4,97	4,93	20	21,7	1,096		40,5	52,3	52,2	52,3
1432	02-07-2013	08:50	5,51	5,08	5,13	5,13	20,7	20,8	1,096	1,126	41,4	51,5	51,4	51,5
1453	04-07-2013	08:40	5,75	5,09	5,14	5,1	19,99	20,05	1,1	1,1185	39,3	51,7	51,5	51,7
1480	09-07-2013	08:35	5,51	5,08	5,15	5,14	21,3	18,87	1,084	1,1194	44,5	52,3	52,2	52,2
1493	11-07-2013	08:10	5,42	5,05	6,55	5,08	20,1	19,3	1,079	1,1265	36,9	52,4	28,4	52,4
1548	16-07-2013	09:35	5,97	5,44	5,59	5,59	20,6	19,46	1,084	1,1144	40	51	50,9	51
1573	18-07-2013	08:50	5,97	5,47	5,6	5,59	20,6	18,61	1,092	1,1228	42,6	53,5	53,4	53,4
1640	23-07-2013	08:40	5,93	5,48	5,57	5,59	24,6	21,8	1,09	1,1162	42,6	53	52,9	52,9
1683	25-07-2013	08:42	5,48	5,23	5,24	5,12	24,9	28,1	1,088	1,1286	42,5	52,4	52,4	52,2
1684	25-07-2013	08:46	5,79	5,42	5,47	5,48	27,2	22,7	1,091	1,1164	45,7	53,5	53,4	53,5
1730	30-07-2013	08:55	5,91	5,27	5,26	5,26	29,4	26,5	1,106	1,12	40,8	51,7	51,5	51,7
1765	01-08-2013	09:11	5,67	5,23	5,26	5,27	31	24,3	1,096	1,1249	40,3	51,7	51,6	51,7



## Anexo 15: Resultados das análises feitas às amostras do absorvedor 2

			pH				Condutividade(mS/cm)		Densidade(mS/cm)		Temperatura(°C)					
			Laboratório		Instalação		Laboratório	Instalação	Laboratório	Instalação	Laboratório		Instalação			
Amostra	Data	Hora		1	2	3							1	2	3	
328	05-02-2013	08:50	5,45	5,82	5,1	5,08	12,4	13,9	1,119	1,123	38,2	13,5	48		47,6	
350	07-02-2013	08:35	5,6	5,28	5,2	5,28	10,1	13,3	1,113	1,121	28,5	45,4	45,4		45	
402	14-02-2013	08:50	5,72	5,18	5,2	5,12	10,8	13	1,115	1,124	36	49,9	49,8		49,4	
467	19-02-2013	08:32	5,7	5,09	5,21	5,18	13,4	15,1	1,112	1,113	42,4	50,9	50,8		50,2	
490	21-02-2013	09:00	5,58	5,11	5,3	5,26	12,6	15,3	1,129	1,125	39,5	52,2	52,2		51,7	
529	26-02-2013	08:50	5,34	4,83	4,98	4,9	13	14,9	1,113	1,115	40,4	51,2	51,2		50,6	
553	28-02-2013	08:40	5,58	4,81	4,97	4,9	13,7	15,6	1,125	1,125	38,5	51,2	51,1		50,2	
585	05-03-2013	08:45	5,56	4,77	4,88	4,8	13,3	15,9	1,111	1,123	36,7	49,7	49,6		49,1	
619	12-03-2013	09:00	5,09	4,56	4,7	4,71	11,5	15	1,105	1,104	34,2	38,5	38,5		38	
633	14-03-2013	08:35	5,36	4,75	4,93	5,07	10,6	14,1	1,102	1,11	33	43,6	43,6		42,7	
663	19-03-2013	08:37	5,3	4,91	4,84	5,9	12,1	13,2	1,12	1,132	40,9	50,9	50,9		50,1	
775	23-04-2013	08:40	5,92	5,89	5,79	5,53	10,9	12,4	1,107	1,117	39,2	43,9	43,9		43,6	
842	30-04-2013	08:20	4,18	4,08	5,93	5,17	7,3	13,4	1,119	1,123	22,8	43	15,3		42,6	
881	02-05-2013	08:50	5,1	4,44	6,29	4,93	10,51	15,16	1,094	1,1195	32,6	50	49,9		49,7	
931	07-05-2013	08:20	5,5	5,13	5,18	5,14	14,01	15,98	1,107	1,1212	40,3	49,4	49,5		49,1	
969	09-05-2013	08:35	5,4	5,28	5,28	5,08	13,5	13,5	1,117	1,1239	40,5	51,6	51,6		51,1	
1012	14-05-2013	08:35	5,7	5,22	5,18	5,22	12,53	13,7	1,115	1,1244	41,9	51,3	51,3		50,9	
1030	16-05-2013	08:40	5,8	5,27	5,21	5,27	10,15	12,92	1,087	1,1032	36,2	47,9	47,9		47,5	
1078	21-05-2013	08:40	5,7	5,26	5,18	5,23	12,26	13,17	1,102	1,1207	42,1	49,6	49,6		49,1	
1102	23-05-2013	09:12	5,4	5,25	5,25	5,33	13,05	14,2	1,103	1,1236	39,8	51,5	51,5		51,1	
1135	28-05-2013	08:20	5,7	5,24	5,33	5,43	13,11	16,11	1,114	1,126	35,6	50,4	50,8		54,3	
1158	30-05-2013	10:35	5,4	5,19	5,09	5,11	14,93	17,22	1,11	1,1253	38,1	49,9	49,9		49,7	
1207	04-06-2013	08:25	5,36	5,34	7,6	5,17	14,7	17,7	1,102	1,122	35,7	51,6	22,7		51,5	
1237	06-06-2013	08:30	5,56	0,24	5,37	5,34	17,4	20,1	1,11	1,125	37,6	52,5	52		52,2	
1259	11-06-2013	08:35	5,63	5,03	5,12	5,08	18,6	11,4	1,12	1,117	38,7	51,6	51,5		51,5	
1291	13-06-2013	08:18	5,52	5,22	5,17	5,11	20,9	24	1,12	1,115	40	49,5	49,5		49,4	
1340	18-06-2013	08:35	5,69	5,51	5,41	5,28	19,1	25,3	1,114	1,128	37,3	51,5	51,5		51,3	
1351	20-06-2013	08:45	5,6	5,27	5,25	5,22	23	26,1	1,087	1,113	42,4	50,9	50,8		50,6	
1392	25-06-2013	09:10	5,53	5,27	5,34	5,26	22,1	25,7	1,098	1,127	43	51,9	51,9		51,8	
1549	16-07-2013	09:35	5,51	5,22	5,25	5,22	20	23	1,091	1,255	39	51,2	51,4		51,1	
1574	18-07-2013	08:45	5,51	5,24	2,25	5,22	21,2	23,9	1,098	1,1236	40,9	52,4	52,4		52,2	
1641	23-07-2013	08:33	5,5	5,21	5,24	5,14	22,3	26,1	1,104	1,1288	40,8	51,9	51,9		51,7	
1731	30-07-2013	08:50	5,57	5,25	5,22	5,15	26,3	29,7	1,089	1,123	41,7	52,5	52,5		52,4	
1766	01-08-2013	09:07	5,63	5,29	5,31	5,17	26,6	31,4	1,101	1,1174	40,2	51,6	51,7		51,5	



## Anexo 16: Resultados das análises feitas às amostras de gesso

Amostra	Data	Hora	Absorver	Tapete	Humidade	Pureza	Cloretos	Sulfitos	Carbonatos
305	04-02-2013	04:55	1	1	6,78				
338	06-02-2013	14:53	1	1	5,74				
359	11-02-2013	14:27	1	1	7,1	98	19,9	0,45	0,1
373	13-02-2013	04:28	1	1	6,54				
375	16-02-2013	09:20	2	1	8,43	98,6	19,9	0,42	0,08
420	18-02-2013	08:30	2	1	5,5				
426	18-02-2013	13:40	1	1	6,13				
452	20-02-2013	04:00	2	1	5,92				
475	20-02-2013	16:55	1	1	6,32				
507	25-02-2013	00:54	1	1	6,77	98,6	19,05	0,32	0
508	25-02-2013	02:37	2	1	5,79	98,7	76,2	0,29	0,13
539	27-02-2013	02:27	2	1	6,35				
543	27-02-2013	11:57	1	1	5,69				
575	04-03-2013	09:27	2	1	6	96,1	37,3	0,36	0,09
609	06-03-2013	14:45	1	1	6,3	96,4	9,4	0,36	0
610	06-03-2013	15:00	2	1	6,1				
694	20-03-2013	23:18	2	1	6,12				
762	17-04-2013	09:45	1	1	5,16	91,9	21,3	0,34	0,09
768	17-04-2013	13:38	2	1	6,01	96,7	56,6	0,38	0,02
793	24-04-2013	14:06	2	1	6,14				
848	01-05-2013	11:20	1	1	6,1	92,4	7,1	0,47	0,15
850	01-05-2013	14:15	2	1	6,87	91,5	10,6	0,39	0,2
902	06-05-2013	00:45	2	1	6,28				
911	06-05-2013	09:34	1	1	6,78				
952	08-05-2013	00:37	1	1	6,97				
953	08-05-2013	04:42	2	1	6,93				
1004	13-05-2013	10:19	1	1	5,85	97,1	53,1	0,69	0,02
1005	13-05-2013	14:02	2	1	6,24	97,3	62	0,53	0,09
1021	15-05-2013	09:31	1	1	5,71				
1072	20-05-2013	15:15	2	2	8,41				
1075	20-05-2013	16:38	1	2	6,3				
1087	22-05-2013	01:05	2	2	6,95				
1088	22-05-2013	06:18	1	2	7,15				
1120	27-05-2013	08:51	1	1	6,19	97,1	7,06	0,34	0,36
1122	27-05-2013	09:55	2	1	7,64	96,7	14,2	0,34	0,28
1143	29-05-2013	00:30	1	1	5,66				
1150	29-05-2013	15:20	2	1	6,02				
1201	03-06-2013	17:03	1	1	5,98				
1212	05-06-2013	00:35	2	1	5,77				
1215	05-06-2013	05:47	1	1	6,36				
1273	12-06-2013	05:45	2	1	7,01	94,3	6,8	0,36	0,2
1274	12-06-2013	03:49	1	1	6,26	94,6	61,2	0,34	0,19
1300	17-06-2013	03:55	2	1	5,82				
1303	17-06-2013	09:15	1	1	5,85				
1395	26-06-2013	01:53	1	2	6,3	98,1	12,9	0,5	0,13
1428	02-07-2013	00:35	1	1	5,42				
1445	03-07-2013	20:45	1	1	6,14				
1463	08-07-2013	08:47	1	1	5,63	97,9	20,3	0,58	0,13
1482	10-07-2013	08:50	1	1	5,75				
1503	15-07-2013	05:15	1	1	5,83				
1511	15-07-2013	11:50	2	1	5,63	98,3	99,7	0,71	0,18
1563	17-07-2013	05:00	2	1	6,22				
1564	17-07-2013	07:15	1	1	7,16				
1627	22-07-2013	02:10	2	1	6,89	92,9	64,7	0,47	0,15
1628	22-07-2013	02:20	1	1	6,29	92,5	11,2	0,39	0,43
1672	24-07-2013	01:20	1	1	6,4				
1674	24-07-2013	10:23	2	1	6				
1705	29-07-2013	05:32	2	1	6,4				
1706	29-07-2013	08:20	1	1	6,06				
1740	31-07-2013	03:45	2	1	6,91				
1741	31-07-2013	06:40	1	1	5,16				



## Anexo 17: Densidade relativa da água

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
0	0,99987	26	0,99681
1	0,99993	27	0,99654
2	0,99997	28	0,99626
3	1,00000	29	0,99597
4	0,99999	30	0,99567
5	0,99997	31	0,99537
6	0,99993	32	0,99505
7	0,99988	33	0,99473
8	0,99981	34	0,99440
9	0,99973	35	0,99406
10	0,99963	36	0,99371
11	0,99963	37	0,99336
12	0,99952	38	0,99299
13	0,99940	39	0,99262
14	0,99927	40	0,99224
15	0,99913	41	0,99186
16	0,99897	42	0,99147
17	0,99880	43	0,99107
18	0,99862	44	0,99066
19	0,99843	45	0,99025
20	0,99823	46	0,98982
21	0,99802	47	0,98940
22	0,99780	48	0,98896
23	0,99756	49	0,98852
24	0,99732	50	0,98807
25	0,99707	51	0,98762





## Anexo 18: Dixon's Q

**Critical Values for the Rejection Quotient,  $Q$  (Dixon  $Q$ -Test)**  
from D. B. Rorabacher, *Anal Chem*, **63**, 139 (1991)

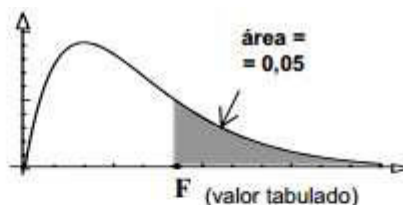
N	80 %	90 %	95 %	96 %	98 %	99 %
3	0.886	0.941	0.970	0.976	0.988	0.994
4	0.679	0.765	0.829	0.846	0.889	0.926
5	0.557	0.642	0.710	0.729	0.780	0.821
6	0.482	0.560	0.625	0.644	0.698	0.740
7	0.434	0.507	0.568	0.586	0.637	0.680
8	0.399	0.468	0.526	0.543	0.590	0.634
9	0.370	0.437	0.493	0.510	0.555	0.598
10	0.349	0.412	0.466	0.483	0.527	0.568
11	0.332	0.392	0.444	0.460	0.502	0.542
12	0.318	0.376	0.426	0.441	0.482	0.522
13	0.305	0.361	0.410	0.425	0.465	0.503
14	0.294	0.349	0.396	0.411	0.450	0.488
15	0.285	0.338	0.384	0.399	0.438	0.475
16	0.277	0.329	0.374	0.388	0.426	0.463
17	0.269	0.320	0.365	0.379	0.416	0.452
18	0.263	0.313	0.356	0.370	0.407	0.442
19	0.258	0.306	0.349	0.363	0.398	0.433
20	0.252	0.300	0.342	0.356	0.391	0.425
21	0.247	0.295	0.337	0.350	0.384	0.418
22	0.242	0.290	0.331	0.344	0.378	0.411
23	0.238	0.285	0.326	0.338	0.372	0.404
24	0.234	0.281	0.321	0.333	0.367	0.399
25	0.230	0.277	0.317	0.329	0.362	0.393
26	0.227	0.273	0.312	0.324	0.357	0.388
27	0.224	0.269	0.308	0.320	0.353	0.384
28	0.220	0.266	0.305	0.316	0.349	0.380
29	0.218	0.263	0.301	0.312	0.345	0.376
30	0.215	0.260	0.298	0.309	0.341	0.372

For a sample of  $N$  measurements, a value can be rejected with a particular degree of confidence if the absolute value of the difference between the questionable value and its nearest neighbor divided by the spread (range) of the entire data set is greater than the particular critical  $Q$  chosen.



## Anexo 19: Tabela F de Snedecor / Fisher

**TABELA VI** Distribuição  
F de Snedecor  
 $\alpha = 0,05$



gl denom.	graus de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93